BAND XVI NEUE FOLGE LIEFERUNG 2
BAND X (SCHLUSSLIEFERUNG)
Printed in Austria

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von
W. BÖTTGER, Leipzig / F. EMICH, Graz / H. EPPINGER, Wien / F. FEIGL, Wien
H. LIEB, Graz / H. MOLISCH, Wien / F. PREGL †, Graz / R. WASICKY, Wien.

Unter Mitwirkung von:
E. Abderhalden - Halle, H. Alber - New York, H. V. Arny - New York, Y. Asahina - Tokio, G. Barger - Edinburgh, A. Benedetti-Pichler - New York, R. Berg - Königsberg, G. Bertrand - Paris, W. Blitz - Hannover, J. C. Bock-Milwaukee, E. M. Chamot-Ithaca, O. Dafert-Wien, G. Denigès-Bordeaux, J. Donau-Graz, J. Dubský - Brünn, R. Eder - Zürich, S. Edlbacher - Basel, R. Ehrenberg - Göttingen, H. v. Euler-Stockholm, F. K. Faber-Wien, B. Flaschenträger-Zürich, E. Freund-Wien, A. Friedrich - Wien, F. Fuhrmann - Graz, O. Fürth - Wien, W. Geilmann - Hannover, W. C. de Graaf - Utrecht, H. Gravestein - Delft, H. G. Greenish - London, R. Grengg - Wien, F. L. Hahn - Paris, M. Haitinger - Wien, F. Haurowitz-Prag, K. Heller-Prag, J. Heyrovský-Prag, L. van Itallie - Leiden, H. Jansch - Wien, S. Kakiuchi-Tokio, J. Kendall-Edinburgh, J. Kisser-Wien, G. Klein-Heidelberg, H. Kleinmann - Berlin, P. D. C. Kley - Delft, F. Knoop - Tübingen, L. Kofler - Innsbruck, I. M. Kolthoff-Minneapolis, G. Lunde-Stavanger, K. L. Maljaroff-Moskau, A. Martini - Rosario, J. W. Matthews - London, A. Mavrhofer - Wien, L. B. Mendel - New Haven, A. Miolati - Padova, J. B. Niederl - New York, W. Nonnenbruch - Prag, F. Paneth - London, J. K. Parnas - Lemberg, V. Patzelt - Wien, W. Pauli - Wien, E. Philippi - Innsbruck, L. Pincussen - Berlin, D. Prianischnikow-Moskau, H. Pfibram-Prag, F. Rappaport-Wien, K. Rast-Leverkusen, P. Rona-Berlin, L. Rosenthaler-Bern, O. Ruff - Breslau, H. Schmalfuß-Hamburg, E. Schmitz-Breslau, N. Schoorl-Utrecht, F. Schulz-Jena, C. Schwarz-Wien, Y. Shibata-Tokio, H. Siedentopf-Jena, E. v. Skramlik-Jena, D. D. van Slyke-New York, A. Soltys-Graz, E. Starkenstein-Prag, Z. Stary-Prag, W. Stepp-Breslau, A. Stock - Karlsruhe, J. Stoklasa - Prag, K. Thomas - Leipzig, J. Tillmans - Frankfurt a. M., A. Tschermak-Seysenegg - Prag, A. Tschirch - Bern, C. Urbach - Prag, A. Viehoever - Philadelphia, C. Weygand - Leipzig, H. Winterstein-Breslau, O. Winterstein-New York, F. Zaribnicky-Wien, R. Zeynek-Prag.

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen: pag.

E. M. Chamot and R. W. Brickenkamp: Microscopic Chemical Reactions of some of the Polythionic Acids (with 2 plates and 2 tables) 121

R. Beutler: Die Bestimmung des Rohrzuckergehaltes kleinster Flüssigkeitsmengen durch Messung von spez. Gewicht und spez. Drehung (mit 2 Textfiguren und 1 Tabelle) 133

F. Hartner: Über die Bestimmung kleinster Rhodanmengen in biologischen Flüssigkeiten (mit 3 Tabellen) 141

K. Lindenfeld: Erfahrungen in der organischen Mikroanalyse (mit 3 Textfiguren) 153

C. Tiedcke: Die Mikroelementaranalyse nach Pregl. (Ein Beitrag zu ihrer exakten Ausführung) 171

J. Meyer und K. Hoehne: Über die quantitative mikroanalytische Bestimmung einiger Metalle in komplexen Salzen (mit 1 Textfigur) 187

B. Steiger: Über die ruthenium- und osmiumspezifische Gruppe in organischen Schwefelverbindungen. Vorläufige Mitteilung 193

J. Winckelmann: Aus der Praxis der Tüpfelanalyse (mit 1 Tafel u. 1 Textfigur) 203

V. Staněk und P. Pavlas: Mikroanalytische Studien über künstliche Süßstoffe. I. Saccharin (mit 2 Textfiguren und 5 Tabellen) 211

I. M. Korenman: Mikrochemischer Quecksilbernachweis (mit 3 Textfiguren) . 223

A. S. Komarowsky und N. S. Poluektoff: Über eine empfindliche Tüpfelreaktion auf Indium 227

A. Martini: Neue Beiträge zur mikrochemischen Mineralanalyse. V. Serie (mit 1 Tafel) 233

A. Martini und B. Berisso: Über den mikrochemischen Nachweis von Quecksilber in der Nahrungsmittel- und toxikologischen Analyse (mit 1 Tafel) 236

F. Pavelka und H. Morth: Quantitative Mikro-Schnellanalyse von Reinaluminium. II. Mitteilung: Bestimmung des Siliziums und des Phosphors (mit 1 Textfigur und 4 Tabellen) 239

Sammelreferate:

E. Grünsteidl: Die Mikromethodik in der Warenprüfung. I. Teil: 1918—1928 . 247

M. Haitinger: Die Anwendung der Fluoreszenzanalyse in der Mikrochemie (mit 6 Tabellen) 321

Bücherschau 357

Varia 361

Mit 13 Abbildungen im Text, 5 Tafeln und 21 Tabellen.

Mikrochemie erscheint in zwangloser Folge — in Lieferungen von verschiedenem Umfange.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1935

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25 Postspark.-Konto 48.473

Alle Apparate für die quantitative organische Mikroanalyse

nach Prof. Pregl

Alle mikrochemischen Apparate und Behelfe

nach Prof. Emich

Behelfe zur Tüpfelanalyse

nach Doz. Feigl

Spezial-Reagenzien für analytische Chemie
Chemische und bakteriologische Apparate

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei, Schleiferei und Laboratoriums-Utensilien

ORIGINALABHANDLUNGEN

MICROSCOPIC CHEMICAL REACTIONS OF SOME OF THE POLYTHIONIC ACIDS.

By

E. M. CHAMOT and R. W. BRICKENKAMP.

Laboratories of Chemical Microscopy, Cornell University. Ithaca, N. Y.

(Eingelangt am 13. Juli 1934.)

The microscopic chemical reactions of the anions of the Sulfur Group have been satisfactorily worked out with the exception of the polythionic ions.

But although much has been published relative to the "test-tube" reactions of the polythionates there appear to be no data published which will enable the analyst to fit these anions into their proper places in the BUNSEN-TREADWELL Classification of the Acids; nor have microscopic chemical reactions and methods of procedure been described suitable for their detection and identification in mixtures, and thus complete a method for the microscopic chemical analysis of the Sulphur Group as a whole.

The present investigation was therefore undertaken in an attempt to supply the missing data.

In a microscopic chemical analysis a considerable number of different reagents must usually be employed; it is therefore necessary for the analyst to become familiar with the phenomena resulting when each one of these different reagents is brought into contact with each of the ions in question or ions which may be present in the aqueous solution being studied. The authors have therefore included in this paper a discussion of reactions with what may be called "general" as well as "specific" reagents.

Inasmuch as practically none of the salts of the polythionic acids are commercially available in a sufficiently pure state it was first necessary to prepare and purify them. Di-, tri-, tetra-,

and pentathionates of the alkali metals were prepared and studied[1].

Polythionates higher than penta-, were not studied for we have up to the present time found no method for preparing them in a state of purity sufficient to permit reliable microscopic identity reactions to be obtained.

None of the polythionates as prepared by us were found to be stable unless very pure, dry, free from alcohol and preserved in a vacuum desiccator. This instability adds greatly to the difficulties encountered in the study of the reaction products, for not only may the polythionates break down in the test drops upon the object slides, but the addition of a reagent may cause an almost immediate decomposition. It thus happens that unless the analyst starts with a very pure product, the test drop is likely to be a mixture of polythionates and other sulfur compounds.

The anions of the Sulfur Group for which satisfactory microscopic identity tests have been more or less thoroughly worked out are as follows[2]:

S^{--}; SO_3^{--}; SO_4^{--}; $S_2O_3^{--}$; $S_2O_8^{--}$; SeO_3^{--}; SeO_4^{--}, and their proper places in the BUNSEN-TREADWELL classification of the anions has been indicated[3].

But the anions $S_2O_6^{--}$; $S_3O_6^{--}$; $S_4O_6^{--}$ and $S_5O_6^{--}$ have neither been placed in the BUNSEN-TREADWELL classification nor have schemes for their identification by microchemical reactions been proposed.

This communication attempts to bridge, in part, this gap in our knowledge of the microscopic chemical reactions of the Sulfur Group of acids.

---

[1] In our hands the most successful methods for the preparation of these compounds were as follows. Dithionates, GAY-LUSSAC and WELTER, Ann. Chim. Phys., **10**, 312 (1819).

Trithionates — Tetrathionates, A. KURTENACKER and MATEJKA, Ztschr. anorgan. Chem., **193**, 367 (1930).

Pentathionates, FOERSTER and CENTNER, Ztschr. anorgan. Chem., **157**, 80 (1926).

[2] BEHRENS-KLEY, Mikrochemische Analyse, 3 Auf., 237.

EMICH-Lehrbuch d. Mikrochemie, 2. Aufl., pp. 139, 179.

CHAMOT and MASON, Handbook of Chemical Microscopy, Vol. II, pp. 321—335.

[3] E. M. CHAMOT and MASON, op. cit., pp. 288—294.

The behavior of the polythionic acids toward the usual "Group" reagents can be indicated in Table I.

TABLE I.

Reagent	S_2O_6--	S_3O_6--	S_4O_6--	S_5O_6--
$AgNO_3$	—	Yellow ppt. changing to black	Yellow ppt. changing to black	Yellow ppt. changing to black
$BaCl_2$	—	—	—	—
$Ca(C_2H_3O_2)_2$	—	—	—	—
$Pb(C_2H_3O_2)_2$	—	—	—	—
$TlC_2H_3O_2$	—	—	—	—
$Cu(C_2H_3O_2)_2$	—	CuS precipitates on heating	—	—
$HgNO_3$	—	Black ppt. changing to white	Yellow ppt. darkens on standing	Yellow ppt. changing to white
$HgCl_2$	—	White ppt.	O in cold. White ppt. on heating	White ppt.
KOH	—	—	—	Sulfur is precipitated
NH_4OH	—	—	—	—
HNO_3	—	—	—	—
$KMnO_4$	Brown ppt.	Brown ppt.	$KMnO_4$ decolorized	$KMnO_4$ decolorized
Ammoniacal $AgNO_3$	—	—	—	Brown color

In Table I (and in subsequent tables) the character zero (0) or (—) serves to indicate that under the microscope no crystals, nor precipitates, nor changes in color can be observed in the test drop on the object slide when a moderately dilute solution of the reagent is caused to flow into a moderately dilute solution of the polythionate specified.

The reactions obtained as indicated in Table I show that the thionates tabulated must be placed in the BUNSEN-TREADWELL Classification as follows.

S_2O_6-- Silver Nitrate Group IV (Colorless crystals with S_2O_8--),
(SO_4-- may mask the reaction).
S_3O_6--; S_4O_6--; S_5O_6--, Silver Nitrate Group II
(Colored precipitate).

In this Group S^{--} and $S_2O_3^{--}$ may interfere. $S_2O_6^{--}$; $S_3O_6^{--}$; $S_4O_6^{--}$; $S_5O_6^{--}$ all fall in the Barium Chloride Group III, in that they yield no precipitates with this reagent.

Testing the "unknown" material first with what can be termed "Group Reagents" before applying the more specific tests described below will usually simplify the solution of the problem. We have obtained the best results by causing a drop of the reagent to flow in a narrow channel into the drop to be tested.

The alkali and alkaline earth salts of the polythionic acids crystallized upon an object slide are themselves sufficiently characteristic when pure to serve as a guide toward their differentiation and identification.

All the polythionates which the analyst is likely to encounter are readily soluble in water. But it should be remembered that when it is necessary to concentrate a test drop the temperature should not rise above 48° C since above this temperature most of the polythionates break down. Heat very gently therefore or better allow the drops to concentrate by spontaneous evaporation.

Of the many compounds tried as reagents, those given in Table II

TABLE II.

Reagent	Dithionate	Trithionate	Tetrathionate	Pentathionate
Nitron Sulfate	Oily drops or lenticular crystals singly and in groups	Oily drops changing into prisms	Oily drops	Fine needles
Benzyl-pseudo-Thiourea	Rhombs	Prisms	Rhombs	Rhombs
Nickelous Ethylene-diamine Nitrate	Needles	—	—	—
Cobaltous Ethylene-diamine Chloride	Needles	—	—	Needles
Luteo Cobaltic Chloride	Ortho-rhombic plates	Prisms	—	Prisms

proved most satisfactory in our hands and appeared to be the most reliable, especially when dealing with materials containing mixtures of anions.

Reactions of the Sulfur Group of Acids with Nitron Sulfate.

Dithionate. In concentrated solutions only oily drops are obtained which refuse to crystallize even on long standing; but in dilute solutions, very small highly refractive lenticular and fusiform crystals, singly, in crosses or in star-like radiating clumps, separate after standing five or ten minutes. Under some conditions very minute dendritic crosses are formed. Extinction is parallel in all crystals.

Trithionate. In all concentrations tiny oily drops are first formed, these rapidly change into highly refractive more or less rectangular prisms and plates with one or more curving sides. The crystals occur singly or in clusters and exhibit an extinction angle of 8° with the direction of elongation. The crystals appear to be constant and peculiar to the trithionate ion. Nitron trithionate is less soluble than the dithionate. Fig. 1.

Tetrathionate. Oily drops are formed which do not transform into crystals even on long standing. As the preparation passes to dryness mossy masses may appear which so closely resemble the crystal forms of nitron sulfate as to be indistinguishable from them.

Pentathionate. In concentrated solutions oily drops are first formed which soon give place to fine needles; but in dilute solutions crystals form at once as sheaves and clusters of radiating needles very closely resembling the crystals given by nitrate ions, but differing from nitron nitrate in that the pentathionate dissolves at once on gentle warming whereas the nitrate does not. Nitron pentathionate is less soluble than the other polythionates and hence can be readily detected in mixtures since it separates first, even when present in only very small amounts. Fig. 2.

Thiosulphate, Sulfite, Bisulfite, Sulfate and Persulfate ions give no appreciable reaction with nitron sulfate.

Interfering Ions. In dilute solutions, only Nitrate, Iodide, and Bichromate ions interfere. But in concentrated solutions crystals are obtained with NO_2^-; ClO_3^-; ClO_4^-; PO_4^{---}; CrO_4^{--};

$Fe(CN)_6^{----}$; $Fe(CN)_6^{---}$; $C_2O_4^{--}$; $C_4H_4O_6^{--}$. The crystals obtained with all of these, with the exception of the nitrate, disappear on gently warming the preparation.

Nitron sulfate was chosen because it was found to be more sensitive than Nitron acetate, formate, propionate, lactate, chloride, phosphate or selenite.

Reactions of the Sulfur Acids with Benzyl ψ Thiourea Hydrochloride[4].

Dithionate. Thin irregular micaceous scales, rhombs, tablets and thin prisms are obtained; the rhombs closely resemble those of the reagent and their acute angles are substantially the same as the rhombs of the reagent, but the crystals are more soluble. Fig. 3.

Trithionate. Long slender more or less acicular prisms or highly refractive rods are obtained. On long standing or "seeding" the preparation by crushing the crystals first formed, short stout prisms and thick tablets are formed. These prisms are characteristic of the trithonate ion. Since there is always a tendency for the solution to become supersaturated, time must be given and the test drop seeded. Fig. 4.

Tetrathionate. Unless very dilute an instantaneous separation of crystals takes place. Solutions moderately concentrated with respect to $S_4O_6^{--}$ yield only malformed dendritic masses but from more dilute solutions it is possible to obtain characteristic well developed rhombs many of which have their obtuse angles truncated. Fig. 5.

Pentathionate yields crystals so closely resembling those of the tetrathionate as to be morphologically indistinguishable, but the Benzyl ψ Thiourea pentathionate compound is more soluble and the

[4] This reagent is satisfactorily made from Benzyl chloride and Thiourea by the method of BERNTHSEN and KLINGER, B., **12**, 574 (1879). The reagent exists in two modifications, a stable form melting at 144° C. which solidifies to a metastable form melting at 175° C. Recrystallization of the product melting at 144°, gives the same two modifications. The hydrochloride crystallized from water upon an object slide yields thin rhombs and tablets whose acute angles are 74°. If however free hydrochloric acid is present curious plates and prisms are obtained with very characteristic twins so oriented as to exhibit a reentrant angle.

preparation usually requires "seeding". The best results are obtained in dilute solutions allowed to evaporate spontaneously until crystals begin to form, then recrystallizing by very gentle warming. Fig. 6.

Since Benzyl ψ Thiourea Hydrochloride has not been suggested as a reagent for the detection of anions it is necessary to point out its behavior toward other anions of the Sulfur Group.

SO_4^{--}. No visible reaction.

SO_3^{--}. In dilute solutions no crystals separate but a very disagreeable overpowering odor reminiscent of a mercaptan results. This odor is generated even when only an exceedingly minute amount of sulfite is present. In concentrated solutions in addition to the stench, long slender needles are formed which are readily soluble on warming the preparation. On cooling small well formed tablets with terminal angles of 136° separate. Extinction is parallel.

Bisulfites yield crystals in neither dilute nor in concentrated solutions, and only a faint mercaptan odor is developed, thus affording a convenient method for the differentiation of "sulfites" from "bisulfites" in the absence of CO_3^{--} and F^-.

$S_2O_3^{--}$. Crystalline precipitates are obtainable in even quite dilute solutions. The typical habits are prisms, plates and tablets (angles 90°). The crystals are moderately refractive and birefringent, with parallel extinction. Fig. 7.

$S_2O_8^{--}$. Crystals separate in even dilute solutions but they are indistinguishable in form from the crystals formed by the reagent alone.

SeO_3^{--}. Long thin colorless needles, resembling those given by concentrated solutions of sulfites, but the disagreeable odor is not generated. The absence of the mercaptan-like odor affords a means of differentiating between sulfites and selenites.

Aside from the possible interference or masking of a reaction for thionates by the other members of the Sulfur Group as indicated above, the following ions may interfere with the detection of the polythionate anions in mixtures when Benzyl ψ Thiourea Hydrochloride is used as reagent. CN^-; $Fe(CN)_6^{---}$; $Fe(CN)_6^{----}$; CrO_4^{--}; MnO_4^-; CO_3^{--}; ClO^-; ClO_4^-; F^-; molybdates; tungstates; vanadates.

CN^- gives no visible reaction in dilute solutions but in concen-

trated test drops, masses of anisotropic curving needles, or curving feathery dendrites are obtained.

$Fe(CN)_6^{----}$. In concentrated test drop tiny highly refractive almost square plates are obtained.

$Fe(CN)_6^{---}$ yields oily drops which do not crystallize and may disappear on standing.

ClO^-. Oily drops, non crystallizable.

F^-. In dilute solutions no perceptible reaction, but in concentrated test drops an ill defined crystalline precipitate is formed, and an intensely disagreeable odor is generated.

MnO_4^-. A brown "amorphous" precipitate is formed.

CO_3^{--}. In moderately concentrated solutions a mercaptan-like odor and malformed crystalline precipitate results. In dilute solutions no perceptible reactions.

CrO_4^{--}, $Cr_2O_7^{--}$ } Yellow rhombs both in dilute and in concentrated solutions.

Molybdates, Tungstates } white non-crystallizable precipitates.

Reactions of the Thionates with Nickel Ethylene Diamine Nitrate[5].

Dithionate. In both moderately concentrated and dilute solutions well formed highly refractive fine needles or rods or prisms are easily obtained. These crystals so closely resemble those formed with thiosulfates as to be practically indistinguishable from them. Their indices of refraction are however sufficiently different to permit easy differentiation, as described below. Fig. 8.

Thiosulfate. As in the case of Dithionates, needles rods and hexagonal prisms are obtained; the crystals occur singly, in Xs, radiates and irregular groups. They are highly refractive, exhibit parallel extinction and end views yield a uniaxial interference figure. ω lengthwise $= 1{,}605 \pm$, ε crosswise $= 1{,}625 \pm$. The in-

[5] This reagent can be prepared by adding Ethylene diamine to an aqueous solution of $Ni(NO_3)_2$ (1 gram in 5 cc) until the solution acquires a violet color. It was proposed by Spacu and Spacu, Ztschr. analyt. Chem., **89**, 192 (1932) as specific reaction for S_2O_3. We find that it also gives a reaction with $S_2O_6^{---}$ but with no other anions of the Sulfur Group.

dices of refraction for the Dithionate however are $\omega = 1{,}53 \pm$ and $\varepsilon = 1{,}54 \pm$.

In order to differentiate between $S_2O_3^{--}$ and $S_2O_6^{--}$, mount in Bromoform $n = 1{,}59$ and test by observation of the Becke line or use the half-shadow method. If the crystals prove to have an index less than the mounting medium, the salt is a dithionate, if the observations indicate a refractive index greater than 1,59 the crystals formed are those of thiosulfate. Fig. 9.

Tri-, Tetra- and Penta-thionate. No crystals formed.

Interfering Ions, AsO_4^{---}; MnO_4^-; $S_2O_8^{--}$; IO_4^-, S^-, molybdates.

AsO_4^{---}. Instantaneous white "amorphous" precipitate and a brown color.

MnO_4^-. "Amorphous" brown precipitate.

$S_2O_8^{--}$. Faint brown color but no visible precipitate, nor separation of crystals.

IO_4^-. Iodine is liberated, but no other crystalline compound separates.

S^-. Most sulfides give a precipitate of hexagonal prisms since they usually contain thiosulfates or polythionates or both. Pure sulfides give no apparent reaction.

Molybdates. In concentrated solutions oily drops first separate, but these soon disappear on standing leaving the test drop clear.

Cobalt Ethylene Diamine Chloride prepared in a manner similar to that used for the preparation of the nickel ethylene diamine reagent gave variable and unreliable results. However a moderately concentrated solution of the cobalt reagent yields acicular crystals with dithionate and with pentathionate ions but no visible reaction with trithionate and with tetrathionate ions. It thus affords a means, though a somewhat uncertain one, of differentiating between these two pairs of ions. The nitrate of cobalt ethylene diamine was found to be of less value than the chloride.

Reaction of the Thionates with Cobalt Ammine Chloride (Luteo Cobalt Chloride)[6].

Dithionate. No immediate formation of crystals but after standing a short time characteristic large well-formed light yellow

[6] F. Demöff, Dissertation, Hannover, 1923, 49.

orthorhombic plates or tablets separate when sodium or potassium dithionates are tested but when barium dithionate is present, instead of the rectangular plates being formed, elongated plates or thin prisms with terminal angles of 80° are obtained. The terminal obtuse angles of the prisms of the reagent alone are 118°. Fig. 10, Fig. 10a.

Trithionate. In moderately concentrated solutions rectangular plates or lath-shaped prisms separate at once. Terminal angles 90°. Extinction parallel. Fig. 11.

If the solution is dilute no crystals appear until the test drop has been slowly evaporated. The reaction product is less soluble than that formed with dithionate.

Tetrathionate. No separation of crystals even in concentrated solutions.

Pentathionate. In moderately concentrated solutions thin four-sided plates and tablets with obliquely truncated ends are obtained. The solutions have a tendency to supersaturate and usually require scratching the glass object slide or "seeding" from the edges of the drop in order that satisfactory crystals may be made to separate. Fig. 12.

Reactions of other ions with Cobalt Ammine Chloride, which may interfere with or mask test for Thionates.

$S_2O_3^{--}$. Long slender needles in radiates, sheaves or in irregular clusters or masses. The compound formed is quite insoluble and is very characteristic of thiosulfates. Fig. 13.

SO_4^{--}. No visible change in dilute test drops but in concentrated drops a crystalline precipitate is obtained which in habit is indistinguishable from the reagent.

$S_2O_8^{--}$. Reactions similar to those obtained with SO_4^{--}.

$P_2O_7^{----}$[7]. In moderately concentrated solutions there is first produced a heavy brownish "amorphous" precipitate.

[7] Kley has shown (Behrens-Kley), Mikrochemische Analyse, p. 139, that Cobalt Ammine Chloride gives a characteristic reaction with pyrophosphates, by which they can be distinguished from other members of the Phosphorus Group of anions. After a few minutes standing regular hexagons and skeletons of hexagons are formed. As the test drop concentrates through spontaneous evaporation it becomes filled with a mass of hexagonal scales, plates and tablets and skeleton crystals in the form of rosettes and six armed stars.

Molybdates
Tungstates } Yield sheaves and radiates of fine needles but as the test drop passes to dryness hexagonal scales and plates appear.

Scheme for the Identification of the Anions of the Sulfur Group.

I. To a drop of a dilute solution of the unknown which should be free from free alkali or acid add a drop of Silver Nitrate Solution.

A. No precipitate is obtained SO_4^{--}; $S_2O_6^{--}$; $S_2O_8^{--}$.

Aa. Repeat using a more concentrated drop.
$S_2O_6^{--}$ will not yield a precipitate.
SO_4^{--} and $S_2O_8^{--}$ will yield characteristic prisms. Confirm with Calcium acetate.

Ab. If no precipitate was obtained in concentrated test drops test for $S_2O_6^{--}$ using Luteo Cobalt Chloride. Confirm with Nickel ethylene diamine nitrate.

B. A precipitate is obtained.
S^{--}; SO_3^{--}; SO_4^{--}; $S_2O_8^{--}$; $S_2O_3^{--}$; $S_3O_6^{--}$; $S_4O_6^{--}$; $S_5O_6^{--}$.

Ba. The precipitate is colorless and crystalline. SO_4^{--}; $S_2O_8^{--}$.

Bb. The precipitate is colorless but appears to be "amorphous" and is readily soluble in HNO_3 . . . . . SO_3^{--}.

Bc. The precipitate is colored.
S^{--}; S_2O_8; $S_2O_3^{--}$; $S_3O_6^{--}$; $S_4O_6^{--}$; $S_5O_6^{--}$.

II. To a drop of the solution of the unknown as in I, add a drop of a concentrated solution of Luteo Cobalt Chloride.

A. Acicular crystals are formed . . . . . $S_2O_3^{--}$

B. Highly refractive tabular crystals . . . $S_3O_6^{--}$; $S_5O_6^{--}$

C. No crystals separate . . . . . $S_4O_6^{--}$; S^{--}

III. To a drop of a neutral solution of the unknown add a drop of a dilute solution of Mercurous Nitrate.

A. A black precipitate is obtained . . . . . $S_2O_3^{--}$; $S_3O_6^{--}$

a) Test a fresh portion with nickel ethylene diamine nitrate, if sheaves and radiates of fine needles result . . . . . $S_2O_3^{--}$

b) Test a fresh portion with Benzyl ψ Thiourea.
Prisms and Tablets indicate . . . . . $S_3O_6^{--}$

B. A yellow precipitate separates . . . . . $S_4O_6^{--}$; S_5O_6

a) Test a fresh portion with KOH or Ammoniacal $AgNO_3$.
If a precipitate is obtained . . . . $S_5O_6^{--}$
No precipitate . . . . . $S_4O_6^{--}$

C. White or colorless acicular crystals separate in concentrated but not in very test drops . . . . . SO_4^{--}; $S_2O_8^{--}$

D. A white precipitate is formed which rapidly changes to black . . . . . SO_3^{--}

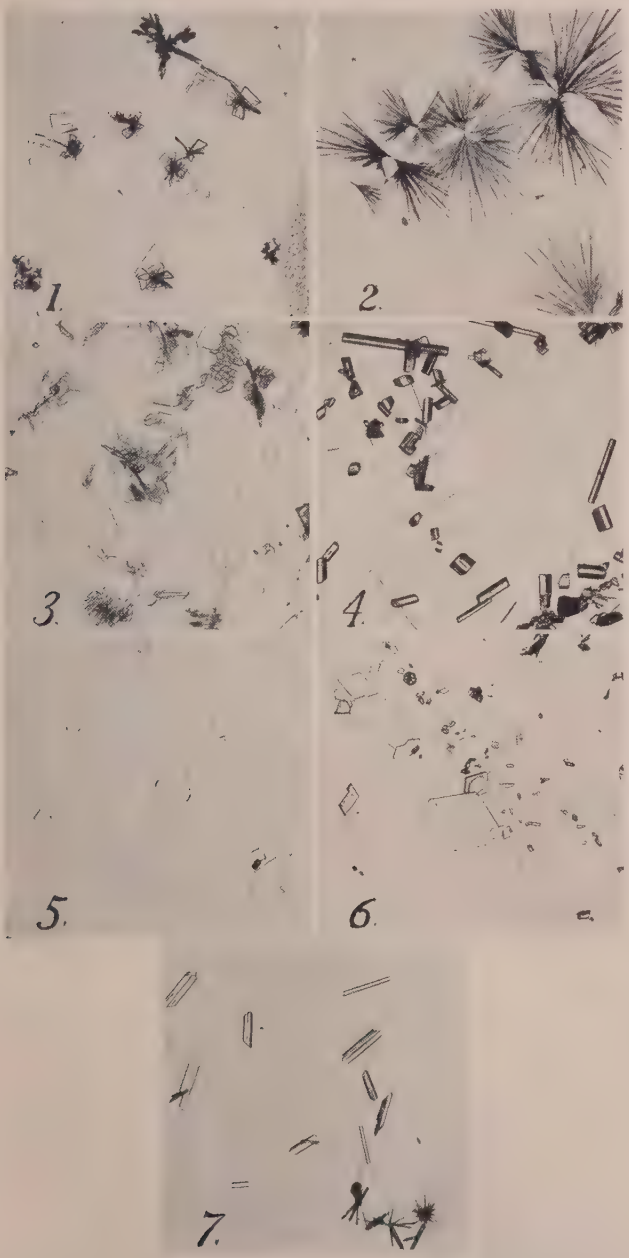
The above tabular scheme of analysis serves as a guide indicating lines along which special tests should be made rather than a system for the positive identification of the thionates and other members of the Sulphur Group of Anions, but the authors believe that if followed, time, labor and material will be saved and identification in complex mixtures made possible.

Explanation of the Plates.

Fig. 1. Trithionate with Nitron Sulfate.
Fig. 2. Pentathionate with Nitron Sulfate.
Fig. 3. Dithionate with Benzyl ψ Thiourea.
Fig. 4. Trithionate with Benzyl ψ Thiourea.
Fig. 5. Tetrathionate with Benzyl ψ Thiourea.
Fig. 6. Pentathionate with Benzyl ψ Thiourea.
Fig. 7. Thiosulfate with Benzyl ψ Thiourea.
Fig. 8. Dithionate with Ethylene Diamine Nitrate.
Fig. 9. Thiosulfate with Ethylene Diamine Nitrate.
Fig. 10. Potassium Dithionate with Cobalt Ammine Chloride.
Fig. 10a. Barium Dithionate with Cobalt Ammine Chloride.
Fig. 11. Trithionate with Cobalt Ammine Chloride.
Fig. 12. Pentathionate with Cobalt Ammine Chloride.
Fig. 13. Thiosulfate with Cobalt Ammine Chloride.

Magnifications 40×.

E. M. Chamot and **R. W. Brickenkamp,** Microscopic Chemical Reactions of some of the Polythionic Acids.



Verlag **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

E. M. Chamot and **R. W. Brickenkamp**, Microscopic Chemical Reactions of some of the Polythionic Acids.

Verlag **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

Die Bestimmung des Rohrzuckergehaltes kleinster Flüssigkeitsmengen durch Messung von spez. Gewicht und spez. Drehung.

Von

Ruth Beutler.

Aus dem zoologischen Institut der Universität München.

(Eingelangt am 27. Juli 1934.)

Es ist bei biologischen Versuchen vielfach üblich, Lösungen von festen Stoffen in Flüssigkeiten so herzustellen, daß man x g des Stoffes zu y ccm löst. Besonders zweckmäßig ist dies dann, wenn weitere Verdünnungen dieser Lösung vorgenommen werden sollen, da man bei Lösungen, die x g Stoff in y g Lösung enthalten, das Verdünnungsmittel zur abgewogenen Menge der zu verdünnenden Lösung zuwägen muß, während man im anderen Fall mit volumetrischen Geräten (Pipetten, Meßkolben) arbeiten kann. Dies ist praktischer und auch z. B. bei biologischen Feldversuchen durchführbar. Will man angeben, wieviel gelösten Stoff eine Lösung enthält, so ist diese Angabe am einfachsten, wenn sie in gMol/L erfolgt. Diese Darstellung ist aber für den in chemischer Denkweise Ungeschulten nicht immer anschaulich. Deswegen erfolgt in vielen Fällen daneben noch eine Angabe des Prozentgehaltes der Lösungen. Wenn es sich um einen gelösten Stoff handelt, wie etwa Rohrzucker, dessen spezifisches Gewicht von dem des Wassers ziemlich beträchtlich abweicht, und wenn dieser Stoff in größerer Konzentration angewandt wird, darf man bei genauer Bezeichnung für 10 g in 100 ccm Lösung nicht schreiben: eine 10%ige Lösung, man muß vielmehr auf g Substanz in g Lösung umrechnen. Hierfür braucht man das spezifische

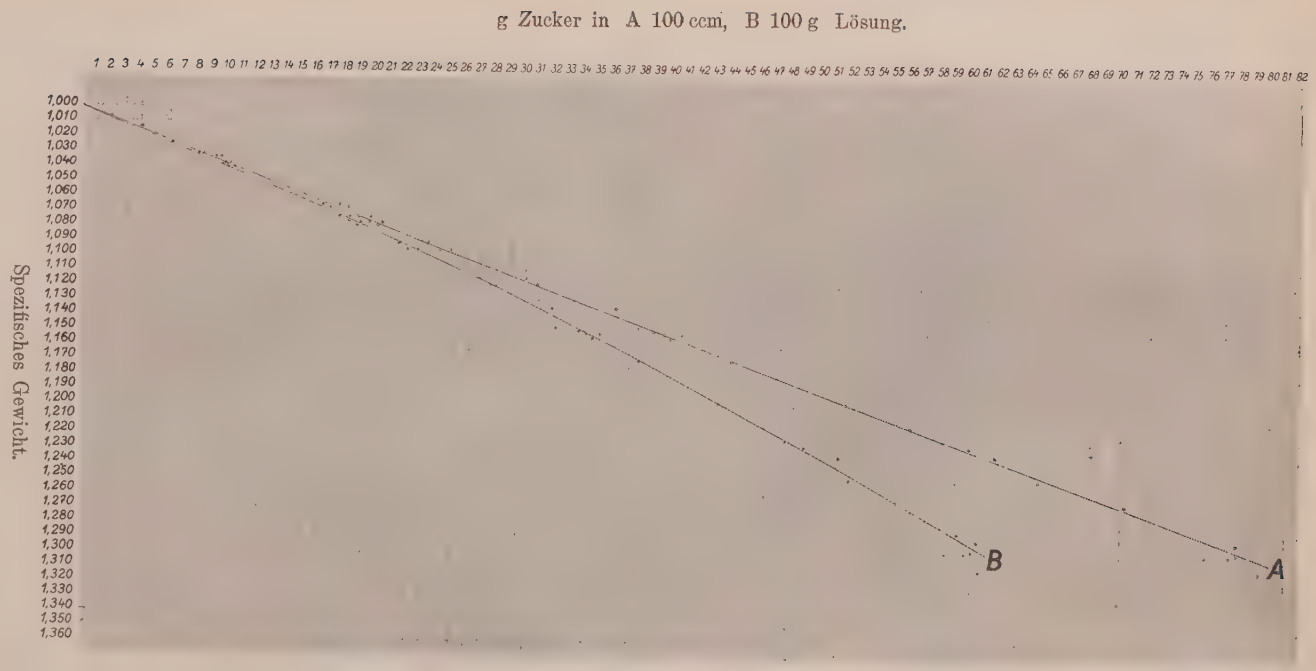


Abb. 1.

Kurve A zeigt die spez. Gewichte von Rohrzuckerlösungen, die 2 bis 80 g Zucker in 100 ccm Lösung enthielten.
○ = durch Wägung bestimmt (Mikro). △ = durch Wägung bestimmt (Makro).
Kurve B zeigt die spez. Gewichte von Rohrzuckerlösungen, die 2 bis 80 g Zucker in 100 g Lösung enthielten.
● = durch Berechnung aus ○ der Kurve A gefunden. ▲ = durch Berechnung aus △ der Kurve B gefunden.

Gewicht der hergestellten Lösung, denn $\frac{c_{vol}}{d} = c_g$ (c_{vol} = g Substanz in 100 ccm Lösung, c_g = g Substanz in 100 g Lösung, d = = spezifisches Gewicht). Eine direkte Berechnung, etwa mit Hilfe des spezifischen Gewichtes des festen Stoffes, ist nicht möglich wegen der Volumveränderung, die bei dem Lösungsvorgang stattfindet.

Da im hiesigen zoologischen Institut zahlreiche Geschmacksversuche durchgeführt werden, für die Rohrzuckerlösungen in der geschilderten Art hergestellt werden, und für die sowohl der Gehalt an g Zucker in g Lösung als g Zucker in ccm Lösung bekannt sein muß, habe ich das spezifische Gewicht von Rohrzuckerlösungen, die 2 bis 80 g Rohrzucker in 100 ccm Lösung enthielten, bestimmt und habe daraus die entsprechenden Werte für g in g Lösung berechnet. Ich habe dabei die in Abb. 1 dargestellte Kurve erhalten, die ein müheloses Ablesen der einander entsprechenden Zahlen erlaubt. Ich habe diese Bestimmungen mit einer von B. Flaschenträger[1] früher mitgeteilten Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes kleiner Mengen Flüssigkeit ausgeführt, um gleichzeitig die Brauchbarkeit dieser Methode für kleine Mengen hochkonzentrierter Zuckerlösungen festzustellen.

Saccharose puriss., Merck, wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und im Meßkolben genau eingewogen. Bei hochkonzentrierten Lösungen wurde vor dem Auffüllen kurz im Wasserbad erhitzt und dann auf Zimmertemperatur abgekühlt. Das spezifische Gewicht wurde in Glaskapillaren von 6 bis 8 cm Länge, die 5 bis 30 mg destilliertes Wasser faßten, festgestellt. Es wurde auf der Kuhlmann'schen Mikrowaage zuerst die Kapillare leer, dann mit der Zuckerlösung gefüllt, gewogen. Dann wurde die Zuckerlösung ausgeblasen, längere Zeit destilliertes Wasser durchgesaugt und hierauf die Kapillare, mit destilliertem Wasser gefüllt, gewogen. Dabei wurde darauf geachtet, daß Zuckerlösung und Wasser die gleiche Temperatur hatten. Bei einer bestimmten Temperatur, etwa 20° C, zu wägen, ist unmöglich, da die geringe Flüssigkeitsmenge sofort die Temperatur der Umgebung annimmt. (Vgl. hierzu auch die Versuche von Th. Gerlach[2].) Mit jeder Lösung wurden kurz nacheinander drei Be-

[1] Ztschr. angew. Chem., **39**, 717 (1926).

[2] Jahresber. über die Fortschr. d. chem. Technologie, 1864, S. 406.

stimmungen mit drei verschiedenen Kapillaren gemacht und aus den Einzelwerten das Mittel genommen. Diese für das spezifische Gewicht gefundenen Werte wurden in ein Koordinatensystem eingetragen, mit ihrer Hilfe wurde die Kurve a konstruiert. Die Kurve b wurde auf gleiche Weise mit Hilfe der berechneten Werte hergestellt. Zur Kontrolle der Mikromethode habe ich einige Bestimmungen mit einem Piknometer, das 50 ccm Lösung faßte, gemacht. Diese Werte sind mit in den Kurven a und b verzeichnet. Die Abweichungen von der Kurve waren gering. Der durchschnittliche Fehler der Mikromethode berechnet sich zu 1,8%, der der Makromethode zu 1,3% der eingewogenen Zuckermenge.

Die Methode eignet sich also zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes und damit zur Bestimmung des Zuckergehaltes sehr kleiner Flüssigkeitsmengen. Ich halte die Methode der Wägung in Kapillaren für besser als das sogenannte Senkverfahren, für das

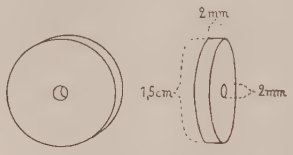


Abb. 2.

man immer eine größere Anzahl Vergleichslösungen vorrätig haben muß[3] und für das man doch ziemlich viel Flüssigkeit braucht[4].

Die Methode ist außerdem gut geeignet zur Ergänzung der Mikropolarisation mit der von mir früher angegebenen[5] und jetzt noch etwas veränderten Methode mit nur 2 mm langem „Rohr". Ich habe an Stelle der früher verwandten 2 mm tiefen Küvette, die nicht gut zu reinigen und teuer ist, jetzt ein Glasplättchen herstellen lassen (Abb. 2), das genau den Durchmesser des Deckglases eines normalen Polarisationsrohres hat (also 1,5 cm), dessen Dicke genau 2 mm beträgt und das in der Mitte ein Loch von 2 mm Durchmesser

[3] R. Collander, Protoplasma, 8 (1929); L. Detre, Deutsche med. Wschr., **49**, 985 (1923).

[4] C. Noeggerath und Reichle, Arch. f. Kinderheilkunde, **70**, 161 (1921).

[5] R. Beutler, Ztschr. vgl. Phys., **12**, 72 (1930).

trägt. Diesen Glasring, der sehr billig ist, lege ich auf das Deckglas eines gewöhnlichen 2-dm-Polarisationsrohres, füge aus einer Kapillare einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung in das zentrale Loch und lege, ohne eine Luftblase einzuschließen, ein zweites Deckglas auf. Die auf diese Weise entstandene Küvette von 2 mm Tiefe schraube ich auf das eine Ende eines Polarisationsrohres auf und beobachte mit der kleinsten Blende im Polarisationsapparat von SCHMIDT und HAENSCH, die auch für das Mikropolarisationsrohr von E. FISCHER angewandt wird.

Der Ablesungsfehler ist für das Mikrogerät genau so groß wie für das 2-dm-Rohr, er beträgt nach F. WEIGERT[6] 0,01 Grad, nach A. KROGH 0,01 bis 0,03 Grad. Ich kann mit dem mir zur Verfügung stehenden Halbschattenapparat von SCHMIDT und HAENSCH durchschnittlich auf 0,02 Grad genau ablesen (durchschnittlicher Fehler aus 43 Ablesungen). Daraus folgt, daß der Ablesungsfehler für die Mikromethode etwa 100mal größer ist als für die Makromethode, wenn das Rohr in beiden Fällen mit einer Lösung gleicher Konzentration gefüllt wurde. Denn der Ablesungsfehler betrage 0,02 Grad. Die Lösung erteile pro 1 mm Rohr 1 Grad Drehung, dann beträgt im 2 mm langen Rohr die Drehung 2 Grad, der Fehler 0,02 Grad, das ist 1% der Drehung. Im 2 dm langen Rohr beträgt die Drehung mit der gleichen Lösung 200 Grad, der Fehler 0,02 Grad oder 0,01%. Der Vorteil bei dem Arbeiten mit der kleinen Küvette ergibt sich dann, wenn nur so wenig Substanz zur Verfügung steht, daß diese unverdünnt nicht einmal zur Füllung eines FISCHER'schen Mikropolarisationsrohres, das bei 1,5 mm Durchmesser und 5 cm Länge doch mindestens 0,1 ccm Flüssigkeit erfordert, ausreicht. Jede Verdünnung der Lösung vermindert ja die Drehung in demselben Maßstab, wie sie durch die Verlängerung des Beobachtungsrohres wieder verstärkt wird. Denn die Ausgangslösung erteile pro 1 mm Ausgangslösung 1 Grad Drehung, der Ablesungsfehler betrage 0,02 Grad. Im 2 mm langen Rohr beträgt dann die Drehung 2 Grad, der Fehler 0,02 Grad, das ist 1% der Drehung. Wird die Ausgangslösung um das 25fache verdünnt, so erhält man pro 1 mm Lösung 0,04 Grad Drehung, im 50 mm langen Rohr beträgt die Drehung 2 Grad, der

[6] Optische Methoden der Chemie, Leipzig 1927.

Fehler 0,02 Grad, das ist wieder 1% der Drehung. Aber man muß die kleine Flüssigkeitsmenge relativ viel stärker verdünnen, wenn man das FISCHER'sche Polarisationsrohr ohne Luftblase füllen will, und deshalb ist es vorteilhafter, eine dünne Schicht unverdünnter Lösung zu polarisieren. Eine Tatsache steht der Anwendung der Methode scheinbar entgegen. Viele Stoffe zeigen in hoher Konzentration eine andere spezifische Drehung als in niederer Konzentration. Abgesehen davon, daß für viele Stoffe (z. B. für Glukose, Fruktose, Saccharose siehe B. TOLLENS[7]) die spezifische Drehung für die verschiedenen Konzentrationsbereiche bekannt ist, ist gerade für die hier interessierende Saccharose der Einfluß dieses Faktors sehr gering. TOLLENS hat Rohrzuckerlösungen von 3 bis 90 g Zucker in 100 g Lösung polarisiert und findet spezifische Drehungen von 66,7 bis 65,5 Grad. Wenn ich für die Werte über 70 g Zucker in 100 ccm Lösung nach TOLLENS den Wert von 65,5 für die spezifische Drehung einsetze, dann ergibt sich gegenüber dem Wert, der mit 66.5 für die spezifische Drehung berechnet wurde, für die 70%ige Lösung z. B. eine Abweichung von 1,4 Grad, was zirka 1 g Zucker oder für diese Konzentration zirka 1% der eingewogenen Zuckermenge ausmacht. Der mit der Makroröhre ermittelte Wert stimmt mit diesem theoretischen Wert überein. Man kann also, wenn es auf sehr genaue Werte ankommt und Angaben in der Literatur nicht vorhanden sind, auch mit der Makroröhre und Testlösungen die spezifische Drehung für verschiedene Konzentrationen vorher ermitteln.

Die Messung gestaltet sich mit dem Mikrogerät äußerst einfach, da ja Einwaage und Verdünnung wegfallen. Die ganze Bestimmung nimmt nur wenige Minuten Zeit in Anspruch. Die Menge Zuckerlösung, die man zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes in der Kapillare gewogen hat, (10 bis 20 mg) genügt, um den Polarisationsring zu füllen, der nicht ganz 6.5 cmm Lösung faßt. Man kann also mit 10 bis 20 mg Lösung eine, mit der dreifachen Menge drei Bestimmungen des spezifischen Gewichtes und des Drehungsvermögens durchführen. Hat man sehr wenig Lösung, so empfiehlt sich eine ganz geringe Einfettung der Ringflächen mit Vaseline (das Fett darf keinesfalls die innere Wand des Ringes verunreinigen),

[7] B., **10**, 1403 (1877).

damit sich keine Flüssigkeit in den Kapillarspalt zwischen Ring und Deckglas ziehen kann. Nach Abschluß der Polarisation kann man mit dem Inhalt des Ringes leicht noch eine Mikrozuckerbestimmung nach JENSEN-HAGEDORN[8] durchführen.

Ich habe eine Reihe von Bestimmungen mit Zuckerlösungen, die 2 bis 70% Rohrzucker in 100 ccm Lösung enthielten, durchgeführt. Die gefundenen Werte sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Ich fand mit der Makromethode die eingewogene Zuckermenge durchschnittlich bis auf 0,31% wieder. Mit dem Mikroring auf ± 3,8%, mit der früher angewandten Küvette nur auf ± 4,3%, für Lösungen,

Tabelle 1.

Datum	Saccharose eingewogen in g	Saccharose gefunden mit Makropolarisation	Saccharose gefunden mit Mikropolarisation	Saccharose gefunden mit der Mikroküvette	Temp.
		in % der eingewogenen Zuckermenge			
25. II. 1934	2,0060	100,85	(150,0)	(150,0)	20°
10. VII. 1934	1,9796	96,67	(117,0)	(98,8)	24,5°
11. XI. 1933	3,9374	99,72	—	95,5	18°
22. I. 1934	10,0000	99,63	92,5	97,7	19°
13. XI. 1933	10,0400	99,67	—	92,0	18°
25. II. 1934	10,0436	100,30	—	109,4	20°
22. I. 1934	20,0000	100,45	99,6	95,1	19°
25. II. 1934	20,0176	100,15	98,8	112,6	20°
13. XI. 1933	24,9214	99,92	—	102,6	18°
3. III. 1934	29,9720	100,36	97,8	105,36	20°
13. XI. 1933	30,8400	100,33	—	99,97	18°
3. III. 1934	43,9420	100,46	105,6	100,50	20°
13. XI. 1933	59,8664	99,77	—	101,7	18°
7. III. 1934	64,5920	100,06	105,6	104,8	?
13. XI. 1933	70,3108	99,63	—	102,7	18°
		99,19	99,98	101,6	

die 4 bis 70 g Zucker in 100 ccm Lösung enthielten (schwächere Lösungen geben zu große Fehler, siehe Tab. 1). WEIGERT gibt eine Genauigkeit der Makromethode auf 0,25% des Gehaltes an und E.

[8] Biochem. Ztschr., **135**, 46 (1922); **137**, 92 (1922); vgl. auch R. BEUTLER, loc. cit.

Fischer[9] hat mit seiner Mikroröhre bei 10% igen Lösungen den Zucker bis auf durchschnittlich 1% wiedergefunden. Das Mikropolarisationsrohr mit nur 2 mm Tiefe eignet sich also zur Bestimmung von Rohrzuckerlösungen, die mehr als 4% Zucker in 100 ccm Lösung enthalten. Die Mikrobestimmung des Zuckers durch Polarisation ist besonders wertvoll neben der unspezifischen Reduktionsprobe.

[9] B., **44**, 1, 129 (1911).

Über die Bestimmung kleinster Rhodanmengen in biologischen Flüssigkeiten.

Von

Fritz Hartner.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Medizinischen Klinik zu Frankfurt a. M.

(Eingelangt am 13. August 1934.)

Der Bestimmung des Rhodangehaltes von biologischen Flüssigkeiten, insbesondere von Serum und Liquor, stehen im wesentlichen zwei Schwierigkeiten entgegen: Erstens handelt es sich um außerordentlich kleine Mengen (normales Serum enthält zwischen 0,05 und 0,1 mg% CNS′), und zweitens sind neben dem Rhodan immer erhebliche Mengen anderer Ionen vorhanden, die seine Bestimmung störend beeinflussen und von denen es deswegen abgetrennt werden muß. Daß es nicht angeht, das Rhodan in biologischem Material mittels Ferrisalzen kolorimetrisch zu bestimmen, ist in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten betont worden. K. Lang[1] hat vor einiger Zeit eine Bestimmungsmethode angegeben, die auf einer für das Rhodan spezifischen Farbreaktion beruht; ihre Verwendbarkeit wird dadurch beeinträchtigt, daß ihre Empfindlichkeitsgrenze bei etwa 5 γ liegt, so daß man von relativ großen Materialmengen ausgehen muß, was namentlich bei der Untersuchung des Liquors häufig nicht möglich ist. Ich habe mich deshalb bemüht, eine empfindlichere Bestimmungsmethode auszuarbeiten, und es ist mir gelungen, einen Weg zu finden, auf dem sich kleinste Mengen bis herab zu 0,5 γ CNS′ mit sehr großer Genauigkeit quantitativ ermitteln lassen. (Wie aus Tab. 1, S. 148, ersichtlich, überschreitet der Analysenfehler nur selten den Betrag von 0,15 γ.)

In reinen Rhodanidlösungen lassen sich so kleine Mengen leicht durch die ausgezeichnete Methode von F. P. Treadwell und

[1] Biochem. Ztschr. **262**, 14 (1933).

C. Mayr[2] bestimmen, die auf der Umsetzung zwischen Rhodan und naszierendem Brom beruht und die den bekannten jodometrischen Methoden (Rupp und Schied, A. Thiel[2]) ganz analog ist. Die Anwendung dieser Methode zur Analyse biologischer Flüssigkeiten wird dadurch erschwert, daß in diesen neben dem Rhodan immer große Mengen anderer Ionen vorhanden sind, die ebenfalls Halogene zu reduzieren vermögen und von denen das Rhodan nicht ohne weiteres abgetrennt werden kann; durch diese Fehlerquelle können leicht viel zu hohe Rhodangehalte vorgetäuscht werden — eine mehrfach übersehene Tatsache, auf die K. Lang[3] mit Nachdruck hingewiesen hat.

Bei den erwähnten störenden Substanzen handelt es sich im wesentlichen um Harnsäure (und andere Purinderivate), Kreatin und Kreatinin, Glutathion und Ergothionein. Von den drei erstgenannten läßt sich das Rhodan leicht durch Fällung mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung trennen; beim Glutathion ist das dagegen nicht der Fall[4]. Vor einiger Zeit haben aber A. Fujita und D. Iwatake[5] gezeigt, daß man das Glutathion aus biologischen Flüssigkeiten zugleich mit dem Eiweiß eliminieren kann, wenn man die Enteiweißung nach der allbekannten Vorschrift von Hagedorn und Jensen vornimmt und dabei Cadmiumhydroxyd an Stelle von Zinkhydroxyd anwendet.

[2] F. P. Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie, 8. Aufl., Bd. 2, S. 600.

[3] loc. cit.

[4] Der Firma Hoffmann-La Roche verdanke ich folgende Angaben über die Löslichkeitsverhältnisse der Silbersalze des Glutathions:

„Setzt man einer neutralisierten Glutathionlösung Silbernitrat zu, so entsteht eine schleimige Fällung, wahrscheinlich ein Silbersalz. Diese ist bei Wasserzusatz kaum löslich, in verdünnter Salpetersäure ziemlich löslich. Verdünnte Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Essigsäure lösen die Fällung kaum auf. Wird das Silbernitrat einer wäßrigen Glutathionlösung ohne vorherige Neutralisation zugegeben, so entsteht ein kristallisierter Niederschlag, der sich in Salpetersäure leicht löst, in Schwefelsäure, Phosphorsäure und Essigsäure ebenfalls löslich ist, bei Wasserzusatz aber weniger löslich ist. Die Löslichkeitsverhältnisse und die Salzbildung sind bei Metallsalzen des Glutathions ziemlich kompliziert, da Glutathion wie andere Thiolsäuren mit den Metallionen unter komplexer Salzbildung reagieren kann."

Ich möchte nicht verfehlen, der genannten Firma auch an dieser Stelle für diese Mitteilung und für die Erlaubnis zu deren Veröffentlichung bestens zu danken.

[5] Biochem. Ztschr., **242**, 42 (1931).

Ob das Glutathion auf diese Weise ganz quantitativ ausgefällt wird, muß nach den von FUJITA und IWATAKE mitgeteilten analytischen Daten als fraglich bezeichnet werden. Die etwa in Lösung bleibende Menge Glutathion ist jedoch zweifellos sehr gering; von ihr wird sich also das Rhodan durch Fällung mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung abtrennen lassen, denn das Silbersalz des Glutathions ist ja in Salpetersäure nicht völlig unlöslich. Mir selbst war es aus äußeren Gründen bisher[5*] nicht möglich, Kontrollversuche mit reinem Glutathion und mit Ergothionein anzustellen. Ich halte es jedoch für sehr wenig wahrscheinlich, daß die von mir gefundenen Rhodanwerte durch diese beiden Verbindungen verfälscht sind, denn die von mir bei der Analyse normalen Serums gefundenen Zahlen entsprechen vollkommen denen, die LANG auf einem ganz anderen Wege ermittelt hat.

Das Prinzip meiner Methode ist folgendes:

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird mit Cadmiumhydroxyd enteiweißt. Dabei wird zugleich die Hauptmenge der Purinderivate, des Kreatins und Kreatinins, des Glutathions und des Ergothioneins (überhaupt der Stoffe, durch die die sogenannte „Restreduktion" bedingt wird) mit ausgefällt. Dann wird mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat gefällt und dadurch das Rhodan von allen anderen im Filtrat vom Eiweiß etwa noch vorhandenen reduzierenden Substanzen abgetrennt. Der Silberniederschlag wird ausgewaschen und mit Bromnatriumlösung behandelt, wobei Cl' und CNS' in Lösung gehen und Silberbromid als Niederschlag zurückbleibt. Im Filtrat vom Bromsilber wird das Rhodan nach TREADWELL und MAYR jodometrisch bestimmt.

Arbeitsvorschrift.

In einem Bechergläschen von 50 ccm Inhalt versetzt man 1 bis 2 ccm Serum, Plasma oder Liquor[6] der Reihe nach mit 5 ccm 5%iger

[5*] Siehe die Anmerkung am Schluß!

[6] Hat man stark haemolytisches Serum oder Plasma zu verarbeiten, so ist es ratsam, nur 1 ccm anzuwenden, da sonst die Enteiweißung unter Umständen mangelhaft wird. Bei der Analyse eiweißarmer Flüssigkeiten kann man sich verdünnterer Cd-Lösungen bedienen; für 2 ccm Liquor nimmt man z. B. zweckmäßig 5 ccm 1%ige $CdCl_2 . H_2O$-Lösung und 1 ccm $n/_{10}$ NaOH und läßt die 2 ccm Kochsalzlösung weg.

Cadmiumsulfatlösung (5,0 g $CdSO_4 . \frac{8}{3} H_2O$ in 100 ccm Wasser gelöst), 1,25 ccm Normalnatronlauge und (um eine bequem zu handhabende Menge Halogensilberniederschlag zu bekommen) 2 ccm physiologischer Kochsalzlösung. Nach jedem Zusatz ist gut umzuschwenken. Dann erhitzt man auf kleiner Flamme unter stetem Umschwenken bis zum Sieden, wobei der Niederschlag in groben Flocken koaguliert, erhält die Flüssigkeit etwa eine Viertelminute im gelinden Sieden und spült dann die Wände des Gläschens mit einigen Tropfen (1 bis 2 ccm) kalten, destillierten Wassers ab. Man erhält auf diese Weise einen ausgezeichnet filtrierbaren Niederschlag. Nach völligem Erkalten wird durch ein kleines Filter (Nr. 595 von SCHLEICHER und SCHÜLL, 7 cm Durchmesser) in ein Bechergläschen von 50 ccm Inhalt filtriert und viermal mit je 1 bis 2 ccm Wasser nachgewaschen. (Der in der Regel beim Erhitzen an den Wandungen des Becherglases festklebende Teil des Niederschlages läßt sich leicht mit einem Glasstab zerteilen.) Das Filtrat wird mit etwa einem Viertel seines Volumens (3 ccm) nitritfreier[7] 25%iger Salpetersäure angesäuert und unter energischem Rühren tropfenweise mit 1,5 bis 1,6 ccm zirka ½-n-$AgNO_3$-Lösung (1,7 g $AgNO_3$ + 19 ccm H_2O) gefällt. Nach Beendigung der Fällung rührt man noch etwa eine Minute lang gut um, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit nahezu ganz klar ist, und stellt dann das Gläschen für etwa eine Viertelstunde an einen dunklen Ort beiseite. Dann dekantiert man die über dem Halogensilber stehende Flüssigkeit vorsichtig durch ein ganz kleines Filter (5½ cm Durchmesser) und wäscht den Niederschlag einmal mit Wasser, dann bis zum völligen Verschwinden der sauren Reaktion mit zirka n/2000-Silbernitratlösung (0,1 ccm der zur Fällung benutzten Silbernitratlösung + 100 ccm Wasser) und dann noch zweimal mit wenig Wasser aus[8]. Dabei ist darauf zu achten, daß mög-

[7] Die käufliche 25%ige Salpetersäure ist in der Regel nicht absolut nitritfrei; man kann sie aber leicht zuverlässig und dauerhaft nitritfrei machen, indem man sie mit 0,5% reinstem Harnstoff versetzt und einige Minuten lang kocht.

[8] Theoretisch sollte man den Halogensilberniederschlag auch nur mit destilliertem Wasser auswaschen können, ohne Verluste an Rhodansilber befürchten zu müssen; denn wenn AgCNS auch in reinem Wasser merklich löslich ist, so wird seine Löslichkeit doch durch das gleichzeitig in Lösung gehende AgCl

lichst wenig von dem Niederschlag auf das Filter kommt und daß sich der Niederschlag im Becherglas nach Beendigung des Auswaschens restlos auf einem Häufchen am Rande des Bodens des Becherglases befindet. Wenn man peinlich saubere Gefäße[9] benutzt, läßt sich diese Forderung leicht erfüllen. Auf den Niederschlag im Bechergläschen gibt man 0,8 ccm 10%ige Natriumbromidlösung (10 gNaBr in 100 ccm Wasser gelöst). Man geht dabei zweckmäßig so vor, daß man das Becherglas ganz schräg hält, die Bromnatriumlösung vorsichtig an der Wand herab auf den Niederschlag laufen läßt und dann das Becherglas noch einige Minuten lang schräg an einem dunklen Ort stehenläßt; auf diese Weise kann man die sonst leicht eintretende Bildung einer feinen Trübung von Bromsilber in der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit nahezu ganz vermeiden. Nach einigen Minuten wird der Halogensilberniederschlag mittels eines feinen Glasstabes gut mit der Bromnatriumlösung durchgearbeitet und dann wieder für etwa 10 Minuten ins Dunkle gestellt.

Der auf dem Filter befindliche Halogensilberniederschlag wird, wenn erforderlich, durch Auftropfen von etwas Wasser möglichst in die Spitze des Filters gebracht, die im Rohr des Trichters befindliche Flüssigkeit durch Abschleudern entfernt und der Trichter nebst dem Filter auf ein trockenes, kurzes, weites Reagenzglas (etwa 20 : 90 mm) gesetzt. Dann benetzt man das Filter rundherum mit 0,25 ccm 10%iger Bromnatriumlösung.

Nach Ablauf der erwähnten 10 Minuten filtriert man die Flüssig-

bis auf unmeßbar kleine Werte (etwa 3γ im Liter) herabgesetzt, was sich rechnerisch leicht zeigen läßt (vgl. hierzu J. EGGERT, Lehrbuch der Physikal. Chemie, 2. Aufl., 1931, S. 370). Es scheint mir jedoch sicherer, zum Auswaschen eine verdünnte Silbernitratlösung zu benutzen, da mit der Möglichkeit zu rechnen ist, daß sich das Löslichkeitsgleichgewicht zwischen AgCl und AgCNS nicht momentan einstellt. Jedenfalls konnte ich beim Auswaschen mit reinem Wasser gelegentlich Rhodanverluste konstatieren, die sich anders nicht erklären ließen. Gegenüber dem Auswaschen mit reinem Wasser bringt die Verwendung verdünnter Silbernitratlösung noch den weiteren Vorteil mit sich, daß der Halogensilberniederschlag nicht kolloidal in Lösung zu gehen beginnt, wenn sich das Auswaschen seinem Ende nähert.

[9]) Es ist empfehlenswert, die Bechergläser nach jeder Benutzung erst mit starkem Ammoniak und danach mit konz. Salpetersäure (d = 1,38—1,40) zu reinigen und gründlich mit destilliertem Wasser nachzuspülen, da die geringsten Spuren von Fett in den Gläsern das Arbeiten sehr erschweren.

keit aus dem Bechergläschen in das Reagenzglas und wäscht das Becherglas und das Filter dreimal mit 0,7 ccm 10%iger Bromnatriumlösung und dann einmal mit 0.5 ccm Wasser aus. Bei jedem Auswaschen werden die Wände des Becherglases durch Neigen und Drehen desselben mit der Waschflüssigkeit abgespült und der Niederschlag mittels eines Glasstabes gut mit der Flüssigkeit durchgearbeitet; die Flüssigkeit, die sich im Rohr des Trichters ansammelt, läßt man jedesmal durch Anheben des Filters mit dem Glasstab in das Reagenzglas fließen. Nach Beendigung des Auswaschens gibt man zu der Flüssigkeit im Reagenzglas 1,00 ccm m 10.000-$KBrO_3$-Lösung. (Die $KBrO_3$-Lösung ist gut haltbar: man stellt sie am besten her, indem man 0.5 ccm einer m 20-$KBrO_3$-Lösung, die in 100 ccm 0,835 g $KBrO_3$ enthält, mit Wasser auf 250 ccm auffüllt. Der Titer der Bromatlösung braucht nicht genau bekannt zu sein.)

Nun setzt man auf das Reagenzglas mittels eines gut schließenden Gummistopfens einen kurzen, unten zu einer Spitze ausgezogenen kleinen Scheidetrichter, und zwar so, daß sein Abflußrohr etwa 3 cm über der Oberfläche der Flüssigkeit im Reagenzglas endigt. Dann evakuiert man bei geöffnetem Hahn des Scheidetrichters, indem man an die obere Öffnung des Trichters die Wasserstrahlpumpe anschließt, schließt den Hahn, während die Pumpe noch arbeitet, und zieht dann den Pumpenschlauch vom Scheidetrichter ab, so daß im Reagenzglas das Vakuum bestehenbleibt. Den Scheidetrichter beschickt man mit 2.5 ccm doppelt normaler Salzsäure, läßt diese durch vorsichtiges Öffnen des Hahns in das Reagenzglas fließen, ohne daß Luft mit eintritt, schüttelt um und läßt das Ganze 8 bis 10 Minuten lang stehen. Dann gibt man in den Scheidetrichter 1.5 ccm gesättigte Natriumphosphatlösung ($Na_2HPO_4 . 12 H_2O$)[10] und einige Milligramm feinpulverisiertes Jodkali, läßt diese in das Reagenzglas fließen, schüttelt gut um, nimmt den Scheidetrichter ab, setzt einen Tropfen 1%iger Stärke-Kochsalz-Lösung[11] zu und

[10] Durch diesen Zusatz wird das lästige „Nachbläuen" saurer Jodidlösungen durch den Luftsauerstoff fast vollkommen verhindert.

[11] Nach meinen Erfahrungen erhält man die besten Resultate, wenn man die Stärkelösung nach folgender Vorschrift ansetzt:

1,0 g „Amylum solubile siccum nach ZULKOWSKY" (von Merck) werden in zirka 20 bis 25 ccm destilliertem Wasser unter stetem Umschwenken gelöst und eben bis zum Sieden erhitzt; die heiße Lösung gießt man in 80 ccm kalte

titriert mit n/1000- oder n 1500-Thiosulfatlösung auf farblos. Die Unsicherheit der Titration beträgt etwa 0,01 ccm n 1000-Lösung; der Endpunkt der Titration ist dann am klarsten zu erkennen, wenn man das Gläschen im auffallenden Licht gegen einen weißen Hintergrund (z. B. ein dahintergehaltenes Stück Papier) betrachtet.

Man muß jedesmal einen Blindversuch anstellen. Es ist jedoch nach meinen Erfahrungen nicht erforderlich, diesen genau wie den Hauptversuch von Anfang an durchzuführen, sondern es genügt vollkommen, wenn man in einem Titriergefäß 3,15 ccm der Bromnatriumlösung mit 0,5 ccm Wasser und 1,00 ccm n 10.000-Bromatlösung versetzt und dieses Gemisch genau so titriert, wie es oben beschrieben worden ist[12]. Die Differenz zwischen beiden Titrationen ist gleich der Menge des vom Rhodan verbrauchten Broms.

Berechnung: Nach Treadwell und Mayr reagiert ein Molekül Rhodan mit 6 Atomen Brom; da ein Atom Brom einem Atom Jod und damit einem Molekül Thiosulfat äquivalent ist, so entsprechen

58 g CNS′, bezw. 97 g KCNS 6000 ccm n/1 $Na_2S_2O_3$

oder

1 ccm n/1000-$Na_2S_2O_3$ = 9,67 γ CNS′ = 16,17 γ KCNS.

Wenn man von 1 ccm Serum ausgegangen ist, so entsprechen also 0,1 ccm verbrauchter n 1000-Thiosulfatlösung fast genau 0,1 mg% CNS′.

Ergebnisse: Zur Prüfung der Methode wurden zunächst Einwaagen in physiologischer Kochsalzlösung bestimmt. Die Resultate zeigt Tabelle 1. Dann wurden einige Analysen unter Zusatz von Harnsäure vorgenommen, und zwar wurden 2 ccm physiologischer Kochsalzlösung mit 0,2 mg Harnsäure (1 ccm Harnsäure-Stammlösung nach Benedict) versetzt und zu dieser Lösung bekannte Mengen n 10.000-NH_4CNS-Lösung zugegeben. Dabei wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Ergebnisse erhalten. Schließlich wurden Versuche mit Serum oder Plasma durchgeführt, und zwar in der Weise, daß einerseits die Körperflüssigkeit für sich analysiert, anderseits

gesättigte Kochsalzlösung, schüttelt gut um und filtriert durch einen angefeuchteten Wattebausch. — Die Lösung ist lange Zeit haltbar.

[12] Selbstverständlich muß man sich jedesmal von neuem von der Zulässigkeit dieses Vorgehens überzeugen, wenn man Lösungen neu angesetzt oder neue Reagenzienpackungen in Gebrauch genommen hat.

Tabelle 1.

Einwaagen in physiologischer Kochsalzlösung.

Gegeben:		Gefunden:		Fehler:	
cc 10^{-4}n NH_4CNS	γ CNS′	cc 10^{-4}n NH_4CNS	γ CNS′	in γ CNS′	in %
0,07	0,41	0,07	0,41	0,00	0,0
0,20	1,16	0,18	1,04	— 0,12	— 10,3
0,28	1,62	0,30	1,74	+ 0,12	+ 7,4
0,30	1,74	0,29	1,68	— 0,06	— 3,6
0,30	1,74	0,30	1,74	0,00	0,0
0,30	1,74	0,32	1,86	+ 0,12	+ 6,9
0,40	2,32	0,37	2,15	— 0,17	— 7,3
0,45	2,61	0,47	2,73	+ 0,12	+ 4,6
0,50	2,90	0,48	2,78	— 0,12	— 4,1
0,60	3,48	0,58	3,36	— 0,12	— 3,5
0,60	3,48	0,62	3,60	+ 0,12	+ 3,5
0,70	4,06	0,69	4,00	— 0,06	— 1,5
0,80	4,64	0,78	4,52	— 0,12	— 2,6
0,80	4,64	0,77	4,47	— 0,17	— 3,7

Tabelle 2.

Einwaagen in physiolog. Kochsalzlösung mit Zusatz von Harnsäure.

Gegeben:		Gefunden:		Fehler:	
cc 10^{-4}n NH_4CNS	γ CNS′	cc 10^{-4}n NH_4CNS	γ CNS′	in γ CNS′	in %
0,20	1,16	0,17	0,99	— 0,17	— 14,7
0,30	1,74	0,28	1,62	— 0,12	— 6,9
0,50	2,90	0,48	2,78	— 0,12	— 4,1
0,70	4,06	0,69	4,00	— 0,06	— 1,5

Tabelle 3.

Einwaagen in menschliches Serum oder Plasma.

Angew. ccm Serum od. Plasma	Darin gefund. γ CNS′	Zuges. γ CNS′	Insges. gef. γ CNS′	Gef. Zusatz γ CNS′	Fehler: γ CNS′	in %
2,0	3,29	1,74	4,86	1,57	— 0,17	— 9,8
1,0	0,99	1,74	2,64	1,65	— 0,09	— 5,2
1,0	0,58	1,74	2,03	1,45	— 0,29	— 16,7
1,0	1,82	1,74	3,54	1,72	— 0,02	— 1,15
1,0	0,60	1,74	2,19	1,59	— 0,15	— 8,6
0,75	0,58	1,28	1,80	1,22	— 0,06	— 4,7
1,0	2,28	1,16	3,41	1,13	— 0,03	— 2,6
2,0	2,13	3,48	5,44	3,31	— 0,17	— 4,9
1,0	0,58	1,16	1,64	1,06	— 0,10	— 8,6

eine gleiche Menge derselben Körperflüssigkeit mit einer bekannten Menge n/10.000-NH_4CNS-Lösung versetzt und dieses Gemisch der Analyse unterworfen wurde. Wie Tabelle 3 zeigt, wurden die zugesetzten Rhodanmengen mit sehr befriedigender Genauigkeit wiedergefunden.

Auf die Frage der klinischen Verwertbarkeit der Rhodanbestimmung im Serum werde ich in Gemeinschaft mit Herrn Professor E. Becher an anderer Stelle eingehen.

Die Durchführung der Methode in der geschilderten Form beansprucht etwa 4 Stunden, wenn man zwei Proben nebeneinander verarbeitet. In Fällen, wo es nicht darauf ankommt, größtmögliche Exaktheit zu erreichen, läßt sich die Methode wesentlich vereinfachen und beschleunigen: Wie der Augenschein lehrt, kommt beim Abdekantieren des Halogensilbers nur ein sehr kleiner Bruchteil des Niederschlages auf das Filter; man kann deshalb auch so vorgehen, daß man die über dem Halogensilber stehende Flüssigkeit und die Auswaschflüssigkeiten nicht abfiltriert, sondern einfach weggießt, wodurch man bei jeder Analyse etwa eine halbe Stunde einsparen kann. Nach der Umsetzung des Halogensilbers mit Bromnatrium muß natürlich filtriert[13] werden; diese Operation erfordert jedoch keinen nennenswerten Zeitaufwand. Ferner läßt sich die Titration vereinfachen; anstatt mittels eines Scheidetrichters unter Unterdruck zu arbeiten, kann man auch zu der mit 1,00 ccm m/10.000-$KBrO_3$-Lösung versetzten, im Titrationsgefäß befindlichen Lösung einfach 2 ccm doppelt normale Salzsäure zugeben, das Gefäß 8 bis 10 Minuten, mit einem gut passenden Gummistopfen verschlossen, stehenlassen und dann nach Zusatz von Natriumphosphat, Jodkali und Stärke mit Thiosulfat titrieren. Dadurch läßt sich bei Reihenversuchen viel Zeit sparen. Infolge der großen Flüchtigkeit des elementaren Broms gehen zwar auch aus so verdünnten Lösungen, wie sie hier vorliegen, meßbare Mengen davon verloren (beim Arbeiten im Vakuum verbrauchten meine Leerversuche im Mittel 0,50 ccm n/1000-Thiosulfat, im verschlossenen Gefäß unter Atmo-

[13] Die Filter müssen in diesem Falle vor Gebrauch erst acht- bis zehnmal mit destilliertem Wasser durchgewaschen werden, da viele Filter an Wasser merkliche Mengen reduzierender Substanzen abgeben. Ferner ist zu empfehlen, auch bei der vereinfachten Arbeitsweise die Filter wie bei der Originalvorschrift mit 0,25 ccm 10%iger NaBr-Lösung zu benetzen.

sphärendruck dagegen nur 0,45 bis 0,46 ccm), der Verlust scheint aber bei Haupt- und Leerversuch praktisch derselbe zu sein.

Zur Orientierung habe ich einige Einwaagen nach der vereinfachten Methode durchgeführt; dabei erhielt ich folgende Werte:

Gegeben (in 2,0 ccm physiologischer Kochsalzlösung):
0,50; 0,50; 0,60 ccm n/10.000 NH_4CNS
2,90; 2,90; 3,48 γ CNS′.

Gefunden:
0,49; 0,48; 0,57 ccm n/10.000 NH_4CNS
2,84; 2,78; 3,31 γ CNS′.

Ferner habe ich einige Sera sowohl nach der Originalvorschrift als auch nach der vereinfachten Methode analysiert; die dabei auftretenden Differenzen überschritten in keinem Falle 0,01 mg% CNS′, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Originalmethode:	0,073	0,125	0,185 mg% CNS′;
Vereinfachte Methode:	0,068	0,118	0,180 mg% CNS′.

In vielen Fällen dürfte es also zulässig sein, sich der vereinfachten Methode zu bedienen.

Anhang.

Anhangsweise sei eine sehr auffallende Beobachtung kurz erwähnt. Anfänglich hatte ich die Absicht, der Methode die Reaktion zwischen Rhodan und Jod in schwach alkalischer Lösung zugrunde zu legen, da ich folgende Feststellung gemacht hatte:

Versetzt man eine kleine Menge (0,05 bis 1,0 ccm) n/10.000-Rhodanidlösung mit einigen Tropfen Phosphatpuffer vom pH = 7,3 oder 7,4 und gibt 1,0 ccm n/1000-Jod-Jodkalilösung zu, so reagiert ein Molekül CNS′ mit 8 Atomen Jod im Sinne der bekannten Gleichung:

$$HCNS + 8\,J + 4\,H_2O = H_2SO_4 + 7\,HJ + JCN.$$

Die Reaktion ist nach etwa 25 Minuten beendet; nach dieser Zeit läßt sich das unverbrauchte Jod mit n/1000-Thiosulfat zurücktitrieren, und zwar unter Anwendung von Stärke als Indikator, weil Jodcyan in so stark verdünnten Lösungen nicht (bezw. nur bei Anwesenheit von sehr viel Jodkali) auf Stärke einwirkt.

Auf diesem Wege habe ich eine große Anzahl von Rhodanbestimmungen ausgeführt und ausnahmslos vorzügliche Resultate erhalten. Zu meiner großen Überraschung ließen sich diese eines Tages nicht mehr reproduzieren; es wurden plötzlich nur mehr etwa 80 bis 90% des eingewogenen Rhodans wiedergefunden. Es ist mir trotz monatelanger Arbeit nicht gelungen, den Grund dieser Erscheinung ausfindig zu machen. Auf die zahlreichen Versuche, sie aufzuklären, die ich

von den verschiedensten Gesichtspunkten aus angestellt habe, kann ich hier nicht eingehen. Es wäre mir jedoch von großem Interesse, wenn diese einfache Reaktion gelegentlich anderen Ortes versucht würde, da ich vermute, daß irgendeine mir nicht bekannte Verunreinigung dabei eine ausschlaggebende Rolle spielt[14]). Die naheliegende Annahme, daß die Reaktion nicht zu Ende verläuft, sondern zu einem Gleichgewicht führt, trifft nicht zu: versuchsweise habe ich dem Reaktionsgemisch von Anfang an die Reaktionsprodukte (Na_2SO_4, NaJ und JCN) in zehnfachem Überschuß zugesetzt; dabei erhielt ich genau dasselbe Ergebnis wie bei einem gleichzeitig angesetzten Versuch unter gewöhnlichen Bedingungen[15]). Zu demselben Resultat führten einige Versuche mit weniger verdünnten (n/1000 und n/200) Lösungen. Auch Erhöhung der Reaktionstemperatur oder Verlängerung der Reaktionszeit hatte keinen nachweisbaren Einfluß auf das Resultat.

Die Reaktion ist übrigens sehr gut in ihrem zeitlichen Ablauf verfolgbar: Versetzt man die Rhodanidlösung mit einem Tropfen m/15-NaH_2PO_4-Lösung und der äquivalenten Menge Jod-Jodkali-Lösung, so kann man die Reaktion durch Zusatz eines Tropfens m/2-Na_2HPO_4-Lösung zu einem scharf bestimmten Zeitpunkt in Gang bringen und durch Zusatz einiger Tropfen gesättigter NaH_2PO_4-Lösung ebenso scharf wieder abstoppen. Ich habe einige orientierende Versuche über den Reaktionsverlauf angestellt und unter Zugrundelegung der Gleichung für Reaktionen dritter Ordnung recht gut übereinstimmende Werte für die Reaktionskonstante erhalten.

Anmerkung bei der Korrektur.

Mittlerweile hatte ich Gelegenheit, Kontrollversuche mit reinem Glutathion anzustellen; diese haben folgendes ergeben:

1. Versetzt man ein Serum mit 50 mg% Glutathion (der Normalwert liegt zwischen 20 und 30 mg%), so erhält man bei der Analyse nach dem beschriebenen Verfahren denselben Rhodanwert wie im Serum ohne Zusatz.

2. Glutathion ist in 5% salpetersaurer Lösung hitzebeständig, während Rhodan bei 90 bis 100° C innerhalb weniger Minuten quantitativ zerstört wird. In einigen Fällen habe ich das mit Salpetersäure angesäuerte Filtrat vom Eiweiß vor der Fällung mit Silbernitrat aufgekocht und dann einige Zeit bis fast zum Sieden erhitzt. Bei der Verarbeitung dieser Proben ergaben sich Rhodanwerte, die sich zwischen 0 und 10 γ % bewegten.

Daraus folgt, daß die nach dem beschriebenen Verfahren erhalte-

[14] Interessenten stelle ich Auszüge aus meinen Versuchsprotokollen selbstverständlich gerne zur Verfügung.

[15] In Gegenwart sehr großer Überschüsse von Jodkali (hundertfach und mehr) scheint die Reaktion stark verlangsamt zu werden oder gar nicht mehr einzutreten.

nen Rhodanwerte nicht durch mitbestimmtes Glutathion verfälscht sind.

Auf eine Reihe von außerordentlich bemerkenswerten Beobachtungen, die bei diesen Versuchen gemacht wurden, kann hier nicht eingegangen werden; ich beabsichtige, bei späterer Gelegenheit darüber zu berichten.

Erfahrungen in der organischen Mikroanalyse.

Von

K. Lindenfeld.

Aus dem Institut f. pharmazeut. toxikol. Chemie der Universität in Warszawa.

(Eingelangt am 19. Juli 1934.)

Obwohl schon mehrere Jahre verflossen sind, seitdem „Die quantitative organische Mikroanalyse" von F. Pregl veröffentlicht wurde, erscheinen noch immer neue Publikationen, seien es Monographien, seien es Abhandlungen in den Zeitschriften, in welchen über die bei Anwendung der Pregl'schen Methoden gemachten Beobachtungen berichtet wird. Im nachfolgenden gebe ich die Erfahrungen an, welche ich während meiner mikroanalytischen Praxis gesammelt habe.

Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.

H. Lieb, der vieljährige Mitarbeiter Pregl's, schreibt in seiner Abhandlung „Entwicklung und Fortschritte der quantitativen organischen Mikroanalyse" folgendes: „... die Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs, der Halogene, des Schwefels ..., auch die Rückstandsbestimmungen nach Pregl allenthalben Verbreitung gefunden haben ... Anders steht es jedoch mit der Bestimmung des K o h l e n s t o f f s und W a s s e r s t o f f s ... So kommt es, daß gerade diese für den organischen Chemiker wichtigste analytische Methode noch nicht die Verbreitung gefunden hat, die sie wegen ihrer Vorteile gegenüber der Makromethode verdienen würde ..."[1]

[1] Mikrochemie, **X**, 240, 241 (1932).

Dies ist meiner Meinung nach unter anderen auch darauf zurückzuführen, daß die Durchführung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung nach PREGL den Analytiker zu genauer Einhaltung vieler Bedingungen zwingt, die für manche umständlich sein können. Diese Methode gibt in erfahrenen Händen sehr gute Ergebnisse, erfordert jedoch viel Übung und ununterbrochene Aufmerksamkeit bei Ausführung der Bestimmung; jede Bewegung muß im voraus berechnet, keine Minute darf verloren werden. Diese Methode wurde mit dem Arbeitssystem von FORD mit seinem „endlosen Band" verglichen[2].

Der vorgeschriebene Arbeitsgang ist mit Rücksicht auf die Natur der PREGL'schen Absorptionsapparate entstanden. Es seien einige Eigenschaften dieser Apparate erwähnt.

Da das Abwischen der PREGL'schen Absorptionsröhrchen eine gewisse Übung erfordert — sonst können nämlich Gewichtsänderungen entstehen — muß das Abwischen zuerst gelernt und von Zeit zu Zeit kontrolliert werden, besonders dann, wenn fehlerhafte Analysenergebnisse auftreten[3].

Die PREGL'schen Absorptionsröhrchen vermehren bei Abkühlung nach dem Abwischen und beim Wägen, was insgesamt 20 bis 30 Minuten dauert, ihr Gewicht um rund 0,07 mg[4]. Wenn daher die Röhrchen bei der Waage viel länger bleiben müssen, was oft aus verschiedenen Gründen vorkommen kann, kann dies zu falschen Analysenergebnissen führen. Manche Mikroanalytiker, wie z. B. BOËTIUS, empfehlen die Berücksichtigung der Diffusion von Wasserdampf und Kohlendioxyd durch Anbringung einer entsprechenden Korrektion[5]. Meiner Meinung nach kann dies zu keinen genauen Ergebnissen führen.

---

[2] A. MEIXNER und F. KRÖCKER, Mikrochemie, **V**, 120 (1927).

[3] Siehe auch M. BOËTIUS, Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffs nach der Methode von FRITZ PREGL (1931), S. 84 und 85.

[4] Es sei erinnert, daß an schwülen Sommertagen diese Gewichtszunahme nach PREGL (Die quantitative organische Mikroanalyse [1930], S. 51) und LIEB (vgl. LUNGE-BERL, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, I., 1161 [1932], und ABDERHALDENS Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden, **IX.**, S. 682 [1919]) bis zu 0,04 mg betragen kann.

[5] loc. cit. S. 97.

Die PREGL'schen Absorptionsröhrchen vertragen keine Temperaturänderungen. Die Temperatur des Waagezimmers soll mindestens derjenigen des Raumes, in welchem die Verbrennungen vorgenommen werden, gleich sein oder dieselbe etwas übersteigen. Dieser Umstand wird mehrmals von PREGL in seiner Monographie berührt. Die Einhaltung dieser Bedingung ist in manchen Laboratorien nicht leicht zu erfüllen und oft recht umständlich.

Die Röhrchen von PREGL bieten, ihren kapillaren Verengungen zufolge, dem durchströmenden Gas einen erheblichen Widerstand. Aus diesem Grunde hat PREGL genaue Regulierung der Druckverhältnisse in der Apparatur und der Strömungsgeschwindigkeit von Luft und Sauerstoff durch Anbringung des Druckreglers und der MARIOTTE'schen Flasche eingeführt, und zwar um zu vermeiden, daß infolge dieses Widerstandes an den Verbindungsstellen der Absorptionsapparate miteinander und mit dem Verbrennungsrohr (an welchen sich Verbindungsschläuche befinden) Überdrücke entstehen.

Die hier angeführten — und wahrscheinlich auch andere — Schwierigkeiten, welche mit der PREGL'schen Originalmethode verbunden sind, veranlaßten mehrere Chemiker zu Versuchen, dieselbe zu vereinfachen[6]. Verschiedene Verfahren zur mikrochemischen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff wurden z. B. von F. WREDE[7], A. SCHOELLER[8] und A. FRIEDRICH[9] beschrieben.

Im nachfolgenden wird das Verfahren beschrieben, das von mir seit einigen Jahren mit Erfolg verwendet wird[10].

[6] So z. B. äußern sich R. LUCAS und FR. GRÄSSNER folgenderweise: „...Während die Erlernung der Mikro-KJELDAHL-Methode, der PREGL'schen Schwefel- oder Halogenbestimmung... an den Ausführenden keine besonderen Ansprüche stellt, stößt man mit dem Anlernen der PREGL'schen Kohlen-Wasserstoffbestimmung des öfteren auf Schwierigkeiten. Dieses war der Grund, weshalb wir die sonst ausgezeichnete und in der Hand eines geschickten Experimentators sicher zum Ziele führende PREGL'sche Methode mit der von F. WREDE angegebenen... vertauscht haben..." Mikrochemie, **VI**, 126 (1928).

[7] B., **55**, 557 (1922).

[8] Ztschr. angew. Chem., **34**, 581 (1921).

[9] Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse (1933).

[10] Meine früheren Versuchsergebnisse sind in Roczniki Chemji, **10**, 84 (1930) (C. **1930**, I., 3334), veröffentlicht und in Mikrochemie **IX**, 244 (1930), referiert worden.

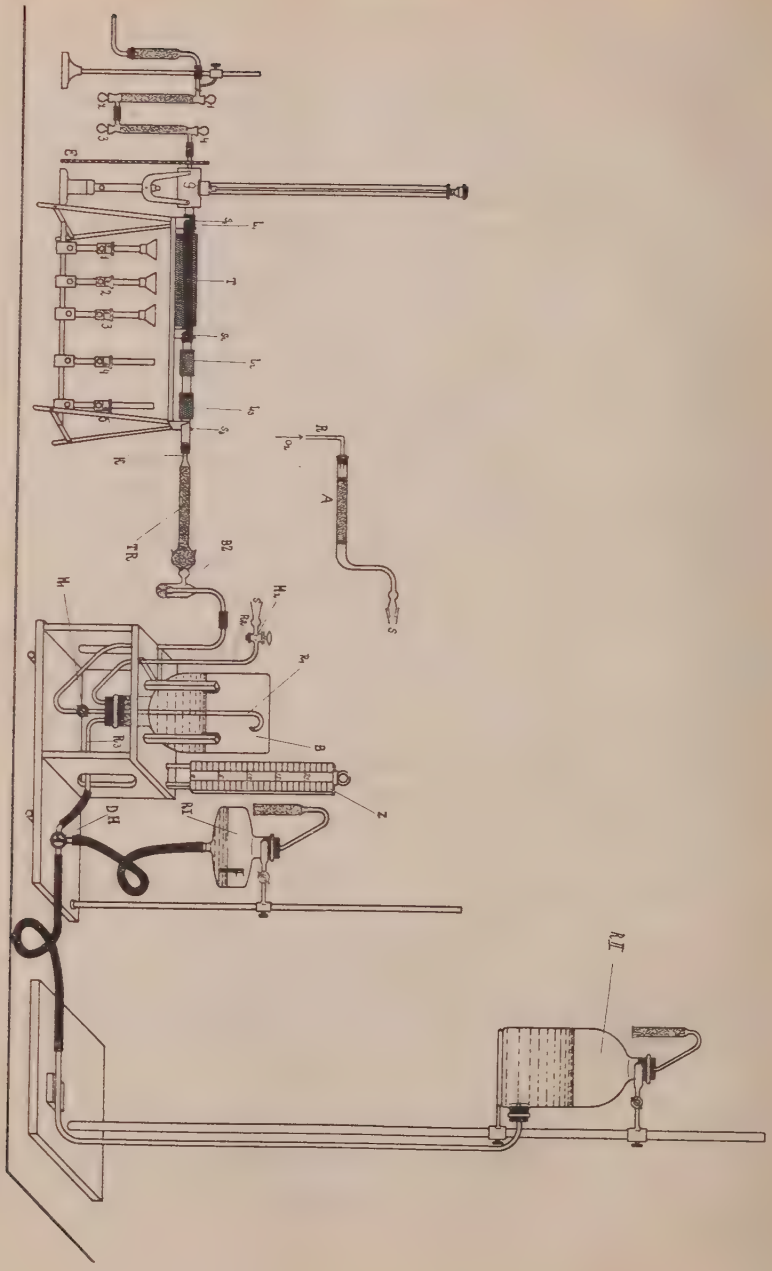


Fig. 1.

Die PREGL'sche Rohrfüllung wird mit geringen Abänderungen beibehalten. An Stelle der PREGL'schen Absorptionsröhrchen werden die FLASCHENTRÄGER'schen benutzt, die meiner Erfahrung nach leichter und bequemer zu handhaben sind. Die FLASCHENTRÄGER'schen Röhrchen weisen nämlich eine sehr hohe Gewichtskonstanz auf, sind leicht abwischbar, überdies wird bei ihnen die Bedingung der Temperaturgleichheit im Waagezimmer und dem Raum, in welchem die Verbrennungen stattfinden, belanglos. Diese Röhrchen bieten den strömenden Gasen einen verschwindend kleinen Widerstand. Aus diesem Grunde wird die Druckregulierung mit Hilfe der PREGL'schen Regler und der MARIOTTE'schen Flasche überflüssig. Da schließlich die FLASCHENTRÄGER'schen Röhrchen, mit Sauerstoff gefüllt, gewogen werden, erübrigt sich der zweite mit Luft gefüllte Gasometer.

Der Langbrenner von PREGL wurde durch drei Brenner mit Schlitzansätzen ersetzt, wodurch bessere Bedingungen für die Erwärmung der Verbrennungsröhre entstehen. Der nach meinen Weisungen hergestellte Verbrennungsofen ist massiver als das PREGL'sche Gestell und erteilt der ganzen Apparatur eine hohe Stabilität.

Beschreibung der Apparate.

Der Verbrennungsofen. Der Verbrennungsofen (Fig. 1) besteht aus einem schweren Eisengestell von 34 cm Länge und etwa 26 cm Höhe, das in seinem oberen Teil 3 Stützen S zur Aufnahme des Verbrennungsrohres besitzt. Der Abstand zwischen den Stützen S_1 und S_2 beträgt 18 cm. Längs des Ofens befinden sich 2 Rinnen, in welchen das Eisennetz T untergebracht wird. Im unteren Teil des Gestelles sind 5 Brenner auf einer entsprechenden Schiene verschiebbar untergebracht, die überdies gehoben und gesenkt werden können. Dieselben können in jeder beliebigen Lage festgeschraubt werden. Drei Brenner besitzen Schlitzansätze von 53 mm Länge. Der Gaszufluß ist für jeden einzelnen Brenner leicht regulierbar.

Die Anwendung von 3 Brennern anstatt des einen Langbrenners von PREGL gestattet, sowohl die gesamte Rohrlänge gleichmäßig als auch nach Belieben einzelne Stellen derselben zu erwärmen.

Der Sauerstoffbehälter und die Druckregler.

Der Sauerstoffbehälter (Fig. 1) besteht aus der dickwandigen Flasche B von etwa 2 Liter Inhalt, die den eigentlichen Behälter darstellt. Die Flasche ist mit einem dreifach gebohrten Gummipfropfen verschlossen, durch welchen 3 Glasröhrchen hindurchgehen. Das Rohr R_1 mit dem Hahn H_1 dient als Zuleitung von Sauerstoff aus dem Behälter zum Verbrennungsrohr. Im oberen Teil ist es nach unten ∩-förmig gebogen, wobei der umgebogene Schenkel von 3 cm Länge erweitert und am Ende schräg abgeschliffen ist. Der Behälter wird durch die dicht ober dem Pfropfen abgeschnittene Röhre R_2 mit dem Hahn H_2 gefüllt. Der Behälter ist mit den Druckreglern RI und RII durch die Röhre R_3, Gummischlauch und dem Dreiweghahn DH aus Hartgummi verbunden. Der Inhalt des Druckreglers RI von 12 cm Durchmesser und 5 cm Höhe beträgt etwa 500 ccm. Die Flasche B ist auf einem Gestell aus Holz untergebracht, an welchem ein Stativ von 55 cm Höhe mit einem längs desselben verschiebbaren Halter für den Druckregler RI befestigt ist. Das Gestell mit dem Behälter B und dem Druckregler RI ist auf 2 Röhrchen wie auf Rollen untergebracht und läßt sich daher leicht verschieben. Der Druckregler RII besteht aus einer dickwandigen tubulierten Flasche von etwa 2 Liter Inhalt und ist unbeweglich etwa 80 cm über der Tischplatte befestigt. Die Hähne H_1 und H_2 werden mit flüssiger Phosphorsäure geschmiert. Der Behälter B enthält 50% Kalilauge in einer derartigen Menge, daß der nach unten gerichtete Schenkel der Röhre R_1 das Flüssigkeitsniveau eben berührt. Die Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes wird durch Heben, bezw. Senken des Druckreglers RI reguliert. Dies wird durch die bewegliche Zentimeterteilung Z erleichtert; zu diesem Zwecke sollen die Strömungsgeschwindigkeiten ermittelt werden, welche bestimmten Differenzen zwischen den Flüssigkeitsniveaus im Behälter B und im Druckregler RI entsprechen.

Um den Sauerstoffbehälter zu füllen, schließt man den Hahn H_1, verbindet die Flasche B mit dem Regler RI durch entsprechende Drehung des Hahnes DH und senkt den Regler RI, bis das Flüssigkeitsniveau desselben (die Flüssigkeitsmenge soll 100 ccm nicht übersteigen) um einige Zentimeter niedriger steht als das Niveau im Behälter B. Dann wird die Röhre R_2 durch den Schliff S, der mit einem Tropfen Wasser zu verdichten ist, mit einem mit Kupfer-

oxyd gefülltem Rohr aus schwer schmelzbarem Glas (Fig. 1 A) verbunden, welches durch das Röhrchen R mit der Sauerstoffbombe verbunden ist. Das Kupferoxyd wird durch einen Schlitzbrenner zum Glühen gebracht, dann wird der Hahn H_2 geöffnet und der Sauerstoff im langsamen Strom eingeleitet. Schließlich wird der Behälter B durch Drehen des Hahnes DH mit dem Druckregler RII verbunden. Die Strömungsgeschwindigkeit von Sauerstoff soll derartig bemessen sein, daß die Gasbläschen gezählt werden können. Nachdem der Behälter B mit Sauerstoff gefüllt ist, wird derselbe mit dem Regler RI verbunden, der Hahn H_2 wird geschlossen und erst dann die Sauerstoffbombe abgestellt. Eine Sauerstoffüllung reicht für fünf Analysen aus.

Absorptionsmittel.

Ascarit ist ein vorzügliches Mittel zur Absorption von Kohlensäure. Eine mit Ascarit gefüllte Absorptionsröhre absorbiert etwa 500 mg Kohlendioxyd. Mit einer Füllung können daher etwa 40 Analysen ausgeführt werden, das heißt annähernd die gleiche Zahl wie mit einer Chlorcalziumfüllung der Wasserabsorptionsröhre. Bei Anwendung von Ascarit werden somit die Absorptionsmittel in den beiden Absorptionsröhren und im Trocknungsrohr für Sauerstoff gleichzeitig gewechselt. Ascarit weist jedoch einen Nachteil auf, und zwar quellen seine Körner stark bei der Absorption von Kohlendioxyd; infolgedessen wird der Widerstand, den das Absorptionsrohr dem Gasstrom bietet, immer größer. Aus diesem Grunde wird von A. Friedrich die Anwendung von Ascarit abgeraten[11], obwohl dieses Absorptionsmittel hinsichtlich anderer Eigenschaften den Natronkalk zweifellos übertrifft. Nach meiner Erfahrung kann der Widerstandsanstieg in den Absorptionsröhren vermieden werden, wenn man Ascarit mit Natronkalk vermischt. Ich verwende dazu Natronkalk von der Korngröße von etwa 2 mm, ohne denselben zu befeuchten, in einer Menge von etwa 20% des Ascaritvolumens.

Ein Präparat, dessen Absorptionsvermögen für Kohlendioxyd demjenigen von Ascarit nicht nachsteht, wird unter der Benennung

[11] loc. cit., S. 38.

Natronasbest von der Firma Merck hergestellt. Die Quellung von Natronasbestkörnern ist jedoch so bedeutend, daß die Absorptionsröhre innerhalb kurzer Zeit vollkommen verstopft wird, wobei sogar das Vermischen mit Natronkalk diesen Übelstand nicht aufhebt.

Für die Absorption von Wasser wird von mir Chlorcalzium verwendet, welches wie folgt vorbereitet wird: Schaumiges Chlorcalzium wird in einer Reibschale zerdrückt und derartig abgesiebt, daß Körner von etwa 2 mm Größe abgesondert werden. Dann wird das Chlorcalzium in einem Trockenschrank bei 200° getrocknet und, bevor die Absorptions- und Trocknungsapparate mit demselben beschickt werden, in einer Porzellanschale schwach geglüht.

Trocknungsrohr für Sauerstoff und Absorptionsapparate.

Das Trocknungsrohr für Sauerstoff (mit TR in Fig. 1 bezeichnet) von etwa 1,5 cm Durchmesser und 17 cm Gesamtlänge besitzt an dem einen Ende eine dickwandige Kapillare K von 1 mm lichter Weite und etwa 5 mm Außendurchmesser, deren freies Ende verjüngt ist. Das andere Ende des Trocknungsrohres ist erweitert bis zum Durchmesser von 2,5 cm. Diese Erweiterung ist 4 cm lang. Die Trocknungsröhre ist mittels eines Schliffes mit dem Blasenzähler BZ verbunden, wobei der mit dem Blasenzähler verschmolzene Schliffteil den anderen, auf der Außenseite des Trocknungsrohres befindlichen, umfaßt.

Um das Trocknungsrohr zu füllen, führt man zuerst einen kleinen Wattebausch ein, darauf kommt eine 12 cm hohe Schicht Calziumchlorid (siehe Absorptionsmittel), die durch einen Wattebausch von der darauffolgenden 1,5 cm hohen Schicht Ascarit abgegrenzt wird; diese wird wiederum mit einem Wattebausch bedeckt. Der erweiterte Teil des Rohres wird mit grobkörnigem, bei 150 bis 200° getrocknetem Chlorcalzium gefüllt und mit Watte bedeckt. Schließlich wird der Schliff unter Anwendung des KRÖNIG'schen Kittes dicht eingesetzt.

Der Blasenzähler wird mit einer solchen Menge 50%iger Kalilauge beschickt, daß das innere Röhrchen in die Flüssigkeit kaum eintaucht. Die lichte Weite dieses Röhrchens soll am Ende 1,5 mm

betragen. Das Trocknungsrohr wird mit dem Sauerstoffbehälter mittels eines Gummischlauches Glas an Glas verbunden.

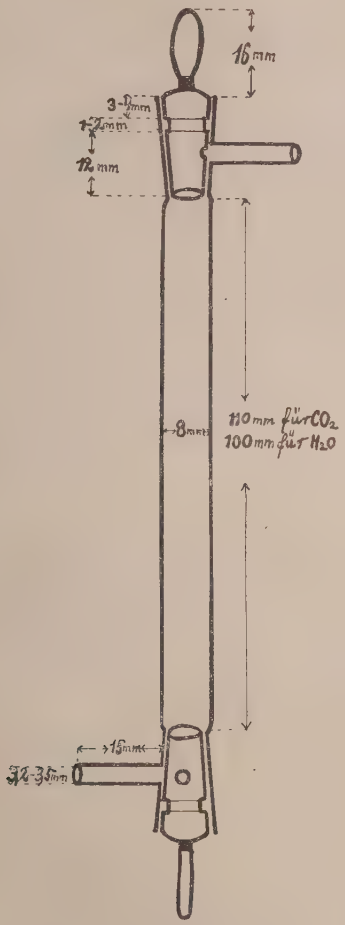


Fig. 2.

Die von mir zur Absorption der Verbrennungsprodukte benutzten Absorptionsröhrchen von B. FLASCHENTRÄGER[12] (Fig. 2) unterscheiden sich etwas in ihrer Form und Dimensionen von den Originalen.

[12] Ztschr. angew. Chem., **39**, 717 (1926).

Die Flaschenträger'schen Röhrchen weisen eine hohe Gewichtskonstanz auf, was auch von Pregl, welcher die Blumer-schen Absorptionsröhren scharf bekämpfte, zugegeben wird[13]. Nach Flaschenträger hingegen weisen diese Röhrchen einen Nachteil auf. Die Flaschenträger'schen Röhrchen werden nämlich mit Sauerstoff gefüllt gewogen; zu diesem Zweck werden dieselben zuerst mit Sauerstoff unter einem gewissen Überdruck gefüllt, und unmittelbar vor der Wägung wird der Sauerstoffüberschuß entfernt, indem man die Röhrchen auf einige Sekunden durch Drehen des Hahnpfropfens öffnet. Wenn man nach der Wägung diese Operation noch einmal wiederholt, so vermindert sich nach Flaschenträger das Gewicht oft sogar um 0,1 mg. Dies schien mir wenig wahrscheinlich zu sein, um so mehr, als ich auch mit den Blumer-schen Röhrchen befriedigende Resultate erhielt. Um volle Sicherheit zu gewinnen, führte ich einige Kontrollversuche aus, aus welchen es sich ergab, daß die Flaschenträger'schen Röhrchen nach dem nochmaligen Öffnen ihr Gewicht, im Gegensatz zu der Meinung Flaschenträger's und mit meiner früheren Erfahrung übereinstimmend, n i c h t verändern.

Die Versuche wurden auf folgende Weise ausgeführt: Ein Flaschenträger-sches Röhrchen wurde unter Druck mit Sauerstoff gefüllt, abgewischt und neben der Waage liegengelassen. Nach 10 Minuten wurde dasselbe durch Drehung des Hahnes am Austrittsende für einige Sekunden geöffnet und gewogen. Die betreffenden Zahlen sind unter a) angegeben. Dann wurde das Röhrchen wiederum geöffnet und gewogen; die Ergebnisse sind in der Reihe b) enthalten.

In der Zusammenstellung sind nur die Milligrammbruchteile angegeben.

Das Chlorcalziumröhrchen

		△		△		△		△		△
a)	0,272		0,261		0,168		0,316		0,456	
		− 0,015		− 0,005		− 0,003		0,000		− 0,002
b)	0,257		0,256		0,165		0,316		0,454	

Das Ascaritröhrchen

		△		△		△		△		△
a)	0,558		0,549		0,486		0,546		0,079	
		− 0,005		− 0,007		+ 0,006		+ 0,004		0,000
b)	0,553		0,542		0,492		0,550		0,079	

[13] loc. cit., S. 52.

Die Chlorcalziumröhre wird nach PREGL's Vorschrift gefüllt.

Die Absorptionsröhre für Kohlendioxyd wird auf folgende Weise gefüllt: Es wird ein kleiner Wattebausch eingeführt und eine 30 mm hohe Schicht Calziumchlorid eingeschüttet; der übrige Teil des Röhrchens wird mit dem Gemisch von Ascarit und Natronkalk (siehe Absorptionsmittel) gefüllt, mit einem kleinen und losen Wattebausch zugestopft und mit dem Hahnpfröpfchen verschlossen. Das so gefüllte Röhrchen absorbiert etwa 500 mg Kohlendioxyd, wobei ihr Widerstand bei der Absorption der Kohlensäure konstant bleibt und so niedrig ist, daß für den Sauerstoffdurchfluß von 6 ccm/Min. ein Druck von 3—4 mm Wassersäule genügend ist. Die Absorptionsapparate werden miteinander und mit der Verbrennungsröhre durch dickwandige, nach PREGL mit geschmolzenem Vaselin imprägnierten Gummischläuchen verbunden. Die Schlauchstückchen werden in einem verschlossenen, weithalsigen Glasgefäß aufbewahrt, welches ein kurzes Probierröhrchen mit Chlorcalzium enthält.

Die Verbrennungsröhre und ihre Füllung.

Für die Füllung des Verbrennungsrohres sind folgende Materialien erforderlich:

K u p f e r o x y d in Drahtform, das vor der Anwendung in einer offenen Nickelschale eine halbe Stunde lang stark geglüht werden muß.

B l e i c h r o m a t, Hirsenkorngröße, muß ebenfalls in einem Tiegel ausgeglüht werden.

T r e s s e n s i l b e r wird im Wasserstoffstrom reduziert und dann im Sauerstoffstrom geglüht.

C e r d i o x y d a u f B i m s s t e i n wird wie folgt bereitet. Bimssteinkörner von etwa 2 mm Durchmesser werden einigemal abwechselnd mit Salpetersäure und Salzsäure behandelt, mit Wasser ausgewaschen, ausgeglüht und dann mit einer konzentrierten Lösung von Cerinitrat gekocht, bis das starke Schäumen der Flüssigkeit aufhört. Nach Entfernen der überschüssigen Lösung wird der Bimsstein getrocknet und ausgeglüht.

A s b e s t wird eine halbe Stunde lang geglüht.

Gekörntes Bleidioxyd wird von der Firma Kahlbaum-Schering hergestellt.

Beim Selbstherstellen des Präparats (Vergl. PREGL's Monographie, 3. Aufl., S. 31) verfahre ich zwecks Granulierung wie folgt: es werden aus feuchtem Bleisuperoxyd Pastillen gepreßt (mit der Pastillenpresse, die bei den Molekulargewichtsbestimmungen gebraucht wird z. B.). Die Pastillen werden dann mit einem scharfen Messer in kleine Stückchen von etwa 2 mm Durchmesser zerschnitten, diese in einer Pulverflasche geschüttelt und nachher vom pulverförmigen Superoxyd abgesiebt. Auf diese Weise werden gut zusammenhängende, harte Körner erhalten.

In das Verbrennungsrohr (aus Supremaxglas, 50 cm lang, von 8 mm Innen- und 10 mm Außendurchmesser; mit einem Schnabel von 25 mm Länge, 3 mm Außen- und 1,5 mm Innendurchmesser versehen) werden folgende Schichten hineingebracht: 1 cm hoher Bremspfropf aus Asbest (er muß so beschaffen sein, daß bei einer Differenz von 5—6 cm zwischen dem Flüssigkeitsniveau im Sauerstoffbehälter B und im Druckregler RI die Strömungsgeschwindigkeit von Sauerstoff etwa 3—4 ccm pro Minute beträgt. Bei der Prüfung der Durchlässigkeit des Bremspfropfes soll das Schnabelstück des Rohres in die geheizte Granate geschoben werden), 25 mm hohe Schicht von gekörntem Bleisuperoxyd, 50 mm Tressensilber, 16 cm Kupferoxyd mit Beimengung von etwa 5% Bleichromat[14]. Zum Schluß kommt eine 20—25 mm lange Schicht Cerdioxyd auf Bimsstein hinein, die mit einem Asbestbausche bedeckt wird[15].

---

[14] Beimischung größerer Mengen Bleichromat ist nicht zweckmäßig, da Bleichromat schnell verbraucht und durch Glühen im Sauerstoffstrom nicht regeneriert wird. Für den Fall, daß Analysen schwefelhaltiger Substanzen öfters auszuführen sind, ist hingegen die Anwendung des Gemisches nach PREGL angezeigt, das aus Kupferoxyd und Bleichromat in gleichen Mengen besteht.

[15] Die PREGL'sche Rohrfüllung ist somit mit geringen Abänderungen beibehalten; neu ist die Cerdioxydschicht.

Bemerkung zu der Abhandlung „Note on the use of cerium dioxide in the determination of carbon and hydrogen by the PREGL Method" von G. W. WELLWOOD in Mikrochemie, XV, 237 (1934). Meine Abhandlung in Roczniki Chemji, 10, 84 (1930) (vgl. die Fußnote 10) ist in Mikrochemie, IX, 244 (1930) in manchen Einzelheiten nicht richtig referiert worden. Cerdioxyd auf Bimsstein war damals wie jetzt, d. h. ohne Schiffchen, verwendet.

Auf die Röhre werden drei Röllchen aus Eisendrahtnetz aufgeschoben. Das Röllchen L_1, von 180 mm Länge, ist unbeweglich und umgibt den ausgefüllten Teil des Rohres. Die Röllchen L_2 und L_3, von je 40 mm Länge, sind längs des Rohres frei verschiebbar; dieselben dienen zur Anwärmung des Schiffchens und des Platinsternes.

Das Schnabelstück des Rohres wird mittels der PREGL'schen Granate G geheizt, die mit der bei 190—200° siedenden Petroleumfraktion gefüllt ist. Auf den aus der Granate herausragenden Schnabel wird der Schirm E aufgeschoben, der die Absorptionsapparate vor Erhitzung durch den Ofen schützt.

Die Petroleumfraktion von der Siedetemperatur 190 -200° ist im gewöhnlichen Leuchtpetroleum in sehr spärlichen Mengen vorhanden. Eine bessere Ausbeute, bis 4%, erhält man aus dem sogenannten Lackbenzin (spez. Gewicht 0,780 bis 0,790). Bei der ersten Destillation wird die zwischen 185 und 205° siedende Fraktion gesammelt. Das Destillat wird mehrmals mit konzentrierter Schwefelsäure, dann mit Natronlauge geschüttelt, ausgiebig mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalzium getrocknet und wiederum destilliert, wobei die Fraktion von der Siedetemperatur 190—200° gesammelt wird.

Ausführung der Bestimmung.

Zunächst werden sämtliche Brenner angezündet, die Flüssigkeit in der Granate zum Sieden erhitzt und durch die Röhre Sauerstoff aus dem Behälter mit der Geschwindigkeit von 5 bis 6 ccm pro Minute durchgeleitet. Dann glüht man den leeren Teil der Röhre während 5 bis 10 Minuten, löscht die Brenner 4 und 5 aus und verbindet die Absorptionsapparate mit dem Verbrennungsrohr. Nach 10 Minuten schließt man das gesamte System durch Drehen des Hahnpfropfens 1 ab und verbindet den Behälter B mit dem Druckregler RII durch langsames Drehen des Hahnes DH. Nachdem die Gasblasen im Blasenzähler aufzusteigen aufhören, werden der Reihe nach die Hahnpfropfen der Absorptionsapparate (2, 3 und 4) und der Hahn H_1 geschlossen und die Absorptionsapparate abgenommen.

Nun verbindet man den Sauerstoffbehälter B mit dem Druckregler RI und stellt die Sauerstoffgeschwindigkeit auf 1 bis 2 ccm pro Minute ein, löscht den Brenner 3 aus und bringt die Absorptionsapparate zur Waage. Die Absorptionsröhrchen werden mit einem reinen, trockenen, keine Faser hinterlassenden Leinenläppchen sorgfältig abgewischt und neben der Waage 10 Minuten liegen-

gelassen. Inzwischen werden 4 bis 6 mg der zu verbrennenden Substanz abgewogen. Jetzt entfernt man den Sauerstoffüberschuß aus den Absorptionsapparaten, indem man dieselben durch das Leinenläppchen an den Seitenröhrchen anfaßt und durch Drehen der Hahnpfröpfchen auf einige Sekunden öffnet; bei dem Chlorcalziumrohr wird das Pfröpfchen 3, bei dem Ascaritrohr das Pfröpfchen 1 gedreht. Die Röhrchen werden auf die Waage gebracht und nach 5 Minuten gewogen.

Nach der Wägung verbindet man die Absorptionsapparate mit dem Verbrennungsrohr und führt in dasselbe das mit der Substanz beschickte Schiffchen ein. Zwischen dem Schiffchen und der Füllung der Röhre muß ein Raum von 30 bis 40 mm freibleiben. Hinter dem Schiffchen wird im Abstand von 4 bis 5 cm von demselben ein Platinstern von 4 bis 5 cm Länge untergebracht und das Rohr an die Zuleitungsapparatur angeschlossen.

Jetzt werden die Brenner 3 und 5 angezündet, der Regler RI wird mit dem Regler RII (Hahn DH) verbunden und aus diesem mit etwa 300 ccm Kalilauge gefüllt, dann wird durch entsprechende Stellung des Hahnes DH der Regler RI mit dem Behälter B verbunden. Man öffnet die Hahnpfröpfchen der Absorptionsröhrchen und stellt die Strömungsgeschwindigkeit auf 4 ccm pro Minute ein. Nachdem die Füllung der Röhre und der Platinstern genügend erhitzt wurden, verbrennt man auf übliche Weise die Substanz, indem man das Schiffchen mittels des beweglichen Röllchens L_2 und des Brenners 4 erhitzt. Nach erfolgter Verbrennung wird die Strömungsgeschwindigkeit von Sauerstoff auf 5 bis 6 ccm pro Minute vergrößert und innerhalb 20 Minuten aufrechterhalten. Dann wird in den Absorptionsapparaten auf die bereits beschriebene Weise der Überdruck erzeugt, die Apparate werden abgenommen und gewogen. Die Brenner 3, 4 und 5 werden ausgelöscht, die Flammen der Brenner 1 und 2 verkleinert. Dann entfernt man das Schiffchen, verringert die Sauerstoffgeschwindigkeit bis auf 1 bis 2 ccm pro Minute und das Verbrennungsrohr ist zur nächstfolgenden Analyse bereit.

Von PREGL sowie von mehreren anderen Analytikern wird weder der Brenner 5 noch der Platinstern benützt. Im Zusammenhang damit empfiehlt PREGL eine weitgehende Vorsicht bei Erhitzung der Substanz, da bei einer zu schnellen Verbrennung die Dämpfe

hinter das Schiffchen und den Brenner 4 zurückschlagen könnten, was die Analyse rettungslos verderben müßte.

Bestimmung von Stickstoff.

Die Stickstoffbestimmung ist eine der einfachsten mikrochemischen Bestimmungen. Nach der PREGL'schen Methode sind leicht einwandfreie Ergebnisse zu erhalten. Im nachfolgenden seien einige eigene Beobachtungen und kleine Abänderungen der Apparatur besprochen.

Luftfreie Kohlensäure stelle ich durch Einwirkung von Schwefelsäure (20 Volumprozent) auf Natriumkarbonat in dem in Fig. 3 abgebildeten Apparat dar[16]. Der obere Teil A des Gefäßes, dessen Form derjenigen des KIPP'schen Apparats ähnlich ist, wird mit geschmolzenem Natriumkarbonat in Stücken beschickt, wobei die Glasspirale S das Hineinfallen der Sodastückchen in den unteren Teil verhindert. Dieser letztere ist durch einen Gummischlauch mit dem kugelförmigen Säurebehälter B verbunden. Durch Heben des Behälters B kann man einen Kohlendioxydstrom von beliebiger Geschwindigkeit entstehen lassen. Um die Säure im Behälter von der Luft abzuschließen, verbindet man denselben mit dem Apparat von POETKE[17], dessen Wirkung aus Fig. 3 ersichtlich ist. Die Schwefelsäure wird zwecks Entlüftung vor der Anwendung unter Durchleitung eines lebhaften Kohlendioxydstromes 30 Minuten lang gekocht und ebenfalls im Kohlensäurestrom abgekühlt. Vor der Füllung des Apparats mit Schwefelsäure wird aus demselben die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt. Zu diesem Zweck verbindet man die Röhre R mit einem KIPP'schen Apparat und öffnet die Hähne H_1 und H_2. Von Zeit zu Zeit muß die verbrauchte Säure erneuert werden, was durch Ablassung derselben durch R und Nachfüllen in den Behälter B erfolgt.

Der Apparat wird mit der Verbrennungsröhre durch die Kapillare K von 1 mm lichter Weite und etwa 5 mm äußerem Durch-

[16] Von A. SCHOELLER wird die Kohlensäure durch Einwirkung von Schwefelsäure auf geschmolzenes Gemisch von Natrium- und Kaliumkarbonat nach KREMSLER erhalten. Ztschr. angew. Chem., **34**, 586 (1921).

[17] Beschrieben in Quantitative analytische Mikromethoden der organischen Chemie von C. WEYGAND (1931), S. 36.

messer verbunden. Das Rohr wird mit dem Pfröpfchen P verschlossen, in dessen Bohrung dann das verjüngte Ende der Kapillare eingeschoben wird. Die Kapillare wird mit dem Apparat durch den Schliff verbunden, der mit etwas Hahnfett verdichtet wird.

Die Gattung des Gummis für das Pfröpfchen P muß sehr sorg-

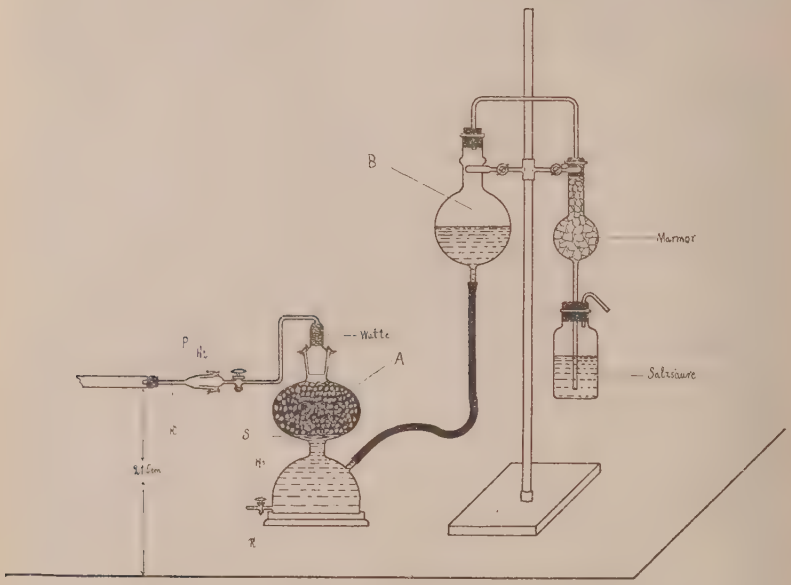


Fig. 3.

fältig gewählt werden, da sonst fehlerhafte Analysenergebnisse auftreten können. Ich habe nämlich mehrmals Analysenfehler im Stickstoffgehalt von + 1 bis + 2% beobachtet, die nach dem Ersatz des Pfröpfchens durch ein dichteres nicht mehr auftraten. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei Stickstoffbestimmung nach PREGL während der eigentlichen Verbrennung kein Kohlendioxyd durch die Röhre hindurchgeleitet wird; aus diesem Grunde kann in dem Verbrennungsrohr ein Unterdruck entstehen, der im Falle eines nicht dicht schließenden Pfröpfchens Einsaugen von Luft in das Rohr verursacht. Zur Vermeidung derartiger Fehler ist es angezeigt, von Zeit zu Zeit die gesamte Apparatur für Stickstoffbestimmungen auf

Dichtheit zu prüfen. Zu diesem Zweck wird die Apparatur wie zur eigentlichen Stickstoffbestimmung zusammengestellt und die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt. Nachdem im Azotometer lediglich Mikrobläschen aufsteigen, wird der Kohlendioxydzufluß unterbrochen und der Hahn zwischen dem Azotometer und der Verbrennungsröhre geschlossen. Nach Ablauf von 20 bis 30 Minuten wird zuerst der Hahn zwischen dem Kohlensäureentwicklungsapparat und der Verbrennungsröhre geöffnet, dann langsam das Gas in das Azotometer eingeleitet. Ist die Apparatur dicht, so sammeln sich im Azotometer ausschließlich Mikrobläschen.

Von C. Funk[18] wurden ähnliche positive Fehler beschrieben, zwecks deren Vermeidung er die Verbrennung im Kohlendioxydstrom empfiehlt.

Bestimmung von Schwefel.

Bei Schwefelbestimmungen nach der Pregl'schen Methode erhielt ich anfänglich trotz genauer Einhaltung der Vorschriften zu hohe Resultate, manchmal betrug der Fehler sogar einige Prozente. Da nähere Angaben darüber in Pregl's Buch nicht enthalten sind, wurde die Flüssigkeit in einem mit Gasbrenner geheiztem Wasserbade eingedampft[19]. Die Fehler wurden, wie es sich später ergeben hat, eben durch Anwendung von Gasflammen verursacht. Die Verbrennungsgase des Leuchtgases enthalten nämlich stets geringere oder größere Mengen Schwefeldioxyd, das sich in der einzudampfenden Flüssigkeit löst und somit einen zu hohen Schwefelgehalt vortäuscht. Nachdem die Gasheizung durch elektrische Heizung ersetzt wurde, erhielt ich stets vollkommen befriedigende Ergebnisse.

Es seien hier einige diesbezügliche Versuche angeführt.

I. 40 ccm Wasser wurden in einer Platinschale über freier Gasflamme verdampft. Der Rückstand wurde in 2 ccm Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, dann wurde Bariumchlorid zugesetzt und das ausgeschiedene Bariumsulfat abfiltriert. Es wurden etwa 0,2 mg erhalten.

II. Der Versuch I wurde wiederholt, wobei die Verdampfung in einem mit Gasflamme geheiztem Wasserbade erfolgte. Es wurden ebenfalls etwa 0,2 mg Bariumsulfat erhalten.

---

[18] Mikroanalyse nach der Mikro-Deunstedt-Methode (1925), S. 12.

[19] Auf diese Weise wird übrigens auch im Institut von Pregl verfahren.

III. Der Versuch I wurde wiederholt, wobei das Wasser a) in einem elektrisch geheizten Wasserbade, b) auf einer elektrischen Platte verdampft wurde. In beiden Fällen wurde nach Zusatz von Bariumchlorid keine Trübung festgestellt, die Flüssigkeit blieb sogar nach längerer Zeit vollkommen klar.

Die Mikroelementaranalyse nach Pregl.

(Ein Beitrag zu ihrer exakten Ausführung.)

Von

Carl Tiedcke.

Aus der Chemischen Abteilung der Deutschen Forschungs-Anstalt für Tuberkulose. (Hamburg-Eppendorf.)

(Eingelangt am 14. August 1934.)

Die Mikroelementaranalyse nach den Vorschriften von Pregl hat sich in den meisten Laboratorien Anerkennung und Geltung verschafft, und es ist das große Verdienst von Pregl, daß er mit seinen Mikromethoden der Wissenschaft neue Wege bei der Erforschung kleinster Stoffmengen gewiesen hat. Die vielen glänzenden Erfolge auf dem Gebiete der Konstitutionserforschung der Vitamine und Hormone wären ohne diese Mikromethoden kaum möglich gewesen, und auch andere Forschungsrichtungen wurden häufig erst durch die Anwendung Pregl'scher Methoden zum Erfolg geführt. Die medizinisch-chemische Forschung, die im allgemeinen nur mit sehr geringen Substanzmengen operiert, ist von vornherein auf Mikromethoden angewiesen. Es ist bekannt, daß die Ausführung von Mikroelementaranalysen, insbesondere die Ausführung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung, ein großes Maß von peinlichster Genauigkeit und Fingerspitzengefühl erforderlich macht. Müssen wir doch bedenken, daß eine Elementaranalyse, wenn sie Sinn und Wert haben soll, höchstens mit einem Fehler von 0,3% behaftet sein darf, während andere Mikromethoden – man denke nur an medizinisch-chemische Bestimmungsmethoden (Blutzucker, Rest-Stickstoff, Milchsäure, Halogene usw.) — von vorneherein eine weit größere Fehlerbreite zulassen. Neben den diesen letzteren

Methoden anhaftenden Fehlern müssen dann auch noch physiologische Bedingungen, wie Individualität, Klima, Jahreszeit u. a. berücksichtigt werden, so daß meistens den medizinisch-chemischen Analysenzahlen ein absoluter Wert nicht beigemessen werden kann[1]. Wenn wir ferner bedenken, daß bei der PREGL'schen Methodik die Substanzeinwaagen einige Milligramme betragen und die Gewichtsbestimmungen mit einer Genauigkeit von mindestens $\pm$ 10 γ ausgeführt werden müssen, so erhält das oben Gesagte ohne weiteres seine Bestätigung. Die für die Beherrschung PREGL'scher Mikromethoden erforderliche ganz besondere Fertigkeit wird fast niemals in gleicher Weise und gleich schnell erworben. Manchem Chemiker fällt es oft schwer, sich in PREGL'sche Methoden einzuarbeiten, vor allen Dingen sich das erforderliche Maß von Genauigkeit beim Arbeiten anzueignen. Der vorliegende Beitrag soll hier unterstützend wirken, wobei die Kenntnis des Buches von PREGL[2] vorausgesetzt wird. Er soll mit den Winken und Hinweisen, die sich aus der Erfahrung bei Hunderten von Analysen ergeben haben, eine Ergänzung dazu sein.

Die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung.

Die mikrochemische Waage.

Die KUHLMANN'sche Waage ist in der Hand des sauber arbeitenden Analytikers ein Präzisionsgerät erster Güte. Daß dieses Instrument schonendster Behandlung bedarf, ist so selbstverständlich, daß es nicht noch erst besonders betont werden brauchte. Wenn es hier geschieht, dann deswegen, weil nach meiner Erfahrung fehlerhafte Resultate bei Mikroelementaranalysen, insbesondere bei der Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung in erster Linie durch falsche Wägungen bedingt sind, vorausgesetzt, daß eine verschriftsmäßig hergerichtete, absolut einwandfreie, d. h. dichte Verbrennungsapparatur zur Verfügung steht. Diese Voraussetzung ist meines Erachtens leicht zu erfüllen, jedenfalls leichter als die Voraussetzungen für eine exakte Wägung. Unter Zugrundelegung einer Substanz, die zirka 50% Kohlenstoff enthält, bedingt zum Beispiel eine Gewichtsdifferenz der Absorptionsgefäße von $\pm$ 20 γ

[1] C. TIEDCKE, Klin. Wschr., **12**, 10 (1933).

[2] FRITZ PREGL, Die quantitative, organische Mikroanalyse, 3. Aufl. (1930).

eine Differenz von etwa ± 0,16% im Kohlenstoffgehalt. Da wir bei der Kohlenstoffbestimmung im Durchschnitt mit einer Genauigkeit von ± 0,15% rechnen können, wird es ohne weiteres klar, wie sehr eine exakte Wägung Vorbedingung für richtige Analysenzahlen ist. Eine Differenz von ± 20 γ in der Wägung würde nämlich schon einen Kohlenstoffwert ergeben, der außerhalb der zulässigen Fehlergrenze von 0,3% liegt. Diese Differenz kann aber sehr leicht bedingt sein 1. dadurch, daß die Waage nicht absolut einwandfrei instand ist, 2. dadurch, daß Staubteilchen sich auf einer Waagschale oder auf der Reiterskala befinden, 3. dadurch, daß die Absorptionsgefäße bei der Reinigung nicht sachgemäß behandelt worden sind, 4. dadurch, daß Temperaturschwankungen im Waagengehäuse die Nullpunkteinstellung verschieben.

Zu diesen Punkten ist im allgemeinen folgendes zu sagen. Es ist zweckmäßig, die Waage etwa alle drei Wochen gründlich zu überholen, d. h. die einzelnen Waagenteile, die Schneiden des Waagebalkens und sämtliche Kontaktstellen der Arretierung mit einem trockenen Rehlederläppchen abzuwischen. Besonders das Letztere ist wichtig, um das Haken der Waage bei der Entarretierung auszuschalten. Ferner muß das Innere des Waagengehäuses entstaubt werden. Das Abwischen der Absorptionsgefäße vor und nach der Verbrennung hat strengstens nach den Vorschriften von Pregl zu erfolgen, d. h. nicht zu intensiv und nicht zu lange. Ganz besondere Beachtung ist der Temperatur im Waagenraum zu schenken. Die mikrochemische Waage ist in ihrer Nullpunkteinstellung stark abhängig von Temperaturschwankungen, was sich besonders an schwülen Sommertagen sehr bemerkbar macht. Und zwar bedingt eine Temperaturschwankung von ± 6° Celsius eine Nullpunktverschiebung von etwa ± 20 γ. Unter Nullpunkt verstehe ich dabei diejenige Waageneinstellung, bei der nach der Entarretierung der Zeiger auf der Spiegelskala auf 0 einsteht mit einer eventuellen Verschiebung von höchstens ± 5 γ. Da man es bei Analysen im allgemeinen mit Differenzwägungen zu tun hat, kommt es nur darauf an, vor und nach einer zusammengehörenden Wägung den gleichen Nullstand zu haben. Aus diesem Grunde halte ich die rechnerische Nullpunkteinstellung für überflüssig und unzweckmäßig. Mit der direkten Nullpunkteinstellung erspart man sich Zeit und rechnerische Gewichtskorrekturen. Ich bediene mich zur Einstellung immer des

dafür bestimmten Fähnchens am Waagenbalken. Bei einiger Übung gelingt diese Manipulation am Fähnchen, die zweckmäßig mit einem Bleistift vorgenommen wird, niemals direkt mit den Fingern, in einem Griff. Nehmen wir an einem Sommertag die Temperatur des Waagenraumes morgens (9 Uhr) mit 20° Celsius an, mittags (1 Uhr) mit 26° Celsius und abends (6 Uhr) mit 24° Celsius, dann hat man im Laufe des Tages im allgemeinen nur zwei Verschiebungen des Fähnchens vorzunehmen. Hauptbedingung für eine exakte Wägung ist es aber, wie schon oben erwähnt, darauf zu achten, daß, besonders bei großen Temperaturschwankungen im Laufe des Tages, bei zwei zusammengehörenden Wägungen die gleiche Nullpunktseinstellung herrscht. Die Kontrolle der richtigen Nullpunktlage muß zur Sicherheit vor jeder Wägung gemacht werden. Denn schon eine Verschiebung der Nullpunktlage um ± 10 γ könnte bei der Kohlenstoffbestimmung ein fehlerhaftes Resultat ergeben, nämlich dann, wenn die Verbrennung an sich schon mit einem Fehler von 0,2 % ausgeführt ist. Da wir vorher niemals wissen können, mit welcher Fehlergröße wir innerhalb der zulässigen Fehlerbreite die Bestimmung durchgeführt haben, so dürfte es klar sein, daß wir nur bei fast absoluter Konstanz der Nullpunktlage mit Sicherheit auf richtige Analysenwerte rechnen können. Im Winter sind wir den Temperaturschwankungen und ihrem lästigen Einfluß auf die Wägungen nicht in dem gleichen Maße unterworfen, weil sich ein Raum mit künstlicher Heizung viel gleichmäßiger temperieren läßt. Bei konstanter Waagenraumtemperatur bleibt die einmal eingestellte Nullage im allgemeinen bestehen, vorausgesetzt, daß nicht Staubteilchen oder unsachgemäße Behandlung der Waage diese beeinflussen. Noch auf einen anderen Punkt möchte ich hinweisen, der zu Fehlern in den Analysenwerten Anlaß geben kann. Das ist die Wahl der Schwingungsweite der entarretierten Waage. Es hat sich gezeigt, daß die Ablesung auf der Spiegelskala, insbesondere die Schätzung der Millionstel Gramme um so genauer ist, je größer die Schwingungen der Waage um die Nullpunktlage sind. Es ist zweckmäßig, und zwar ganz besonders dann, wenn die Waageneinstellung bei einer Wägung mit der Nullpunktlage fast zusammenfällt, die Waage so zu entarretieren, daß sie größere Schwingungen um die Nullage ausführt, etwa insgesamt über 10 Skalenteile. Auch hier müssen wir berücksichtigen, daß

eine Differenz von einem Skalenteil = 10 γ ein fehlerhaftes Resultat bei der Kohlenstoffbestimmung hervorrufen kann.

Die Verbrennungsapparatur.

Der Aufbau der gesamten Verbrennungsapparatur hat sich eng an die Vorschriften von Pregl zu halten. Doch sind auch hier besondere Winke und Hinweise, kleine Abänderungen, die am Prinzip nichts ändern, für den noch Unerfahrenen von Nutzen. Die Apparatur muß so aufgebaut werden, daß das Verbrennungsrohr nicht von den Sonnenstrahlen getroffen wird. Denn bekanntlich ist eine Flamme im Sonnenlicht kaum zu erkennen, ein Nachteil, der sich beim Einregulieren der Flammenhöhe des Langbrenners zwecks vorsichtigen Anheizens des Verbrennungsrohres sehr störend bemerkbar macht. Als Gasometer für den Sauerstoff, bezw. für die Luft verwende ich Fünfliterflaschen mit Ansatzstutzen. Sie sind leicht zu beschaffen und erfüllen ihren Zweck ebensogut wie kompendiöse Gasometertypen. Zur Füllung mit Sauerstoff hat man nur nötig, die Schlauchverbindung zwischen Flasche und Druckregler zu lösen und diese mit der Sauerstoffbombe zu verbinden. Der Luftgasometer läßt sich aus technischen Gründen nicht so einfach füllen, es sei denn, daß reine Druckluft zur Verfügung steht. Aber auch hier läßt sich eine einfache Handhabung dadurch erzielen, daß man die höherstehende Gasometerflasche vom Flaschenhals her mit einer Wasserleitung verbindet und dadurch eine einfache Wasserfüllung ermöglicht. In Ermangelung Pregl'scher Präzisionsquetschhähne kann man mit gleich gutem Erfolg gewöhnliche Schraubenquetschhähne verwenden. Der Druckregler wird häufig in der Form geliefert, daß das Innenrohr der Gasometerglocke das Außenrohr überragt. In dieser Form ist der Druckregler nicht zu verwenden, da die in ihn eintretenden Gase ihren Weg ins Freie nehmen und nicht durch das Verbrennungsrohr. Man ist deshalb genötigt, das Innenrohr zu verkürzen, und zwar um so viel, daß das Außenrohr jenes um etwa 3 mm überragt. Diese Operation erfordert besondere Geschicklichkeit und ist am leichtesten so auszuführen, daß man mit dem Diamanten die betreffende Stelle anritzt und dann mit dem glühenden Glastropfen absprengt.

Als Absorptionsmittel für Kohlensäure verwende ich ausschließ-

lich Natronasbest, wie er von den Firmen Merck und Schering-Kahlbaum eigens für Zwecke der Mikroelementaranalyse hergestellt wird. Er bietet gegenüber dem Natronkalk manche Vorteile. Zunächst erschöpft er sich viel langsamer, und dadurch gleicht er die höheren Anschaffungskosten bei weitem aus. Dann aber ist vor allen Dingen das Arbeiten mit ihm viel angenehmer und bequemer. Abgesehen von der notwendigen Präparierung des Natronkalks mit Wasser kommt es auch häufig zum allmählichen Verkleben der einzelnen Natronkalkteilchen, so daß der Durchtritt der Gase erschwert, die Durchströmungsgeschwindigkeit verringert und damit die einmal eingestellte Gasstromgeschwindigkeit illusorisch wird. Das hat man bei der Verwendung von Natronasbest nicht zu befürchten, da er absolut trocken zur Füllung gelangt. Allerdings muß man das Einfüllen in das Absorptionsgefäß rasch vornehmen, da Natronasbest an der Luft wegen seiner enormen Absorptionsfähigkeit für Kohlensäure sehr schnell feucht wird. Es kann geradezu zu einem Zerfließen der Teilchen und schließlich zur Bildung eines Breies kommen. Aus diesem Grunde ändere ich auch die Füllung des U-Rohres ein wenig ab. Auf die Füllung mit Chlorcalzium im geschlossenen U-Rohrschenkel gebe ich eine Mischung von Natronasbest und Chlorcalzium im Verhältnis 2 : 1 und darauf als Abschluß des offenen U-Rohrschenkels eine kleine Schicht von Chlorcalzium. Durch diese kleine Abänderung wird erreicht, daß jedes durch die Kohlensäureabsorption freigemachte Wasserteilchen sofort vom Chlorcalzium absorbiert wird und nicht Veranlassung geben kann zur Bildung eines „Natron-Asbestbreies". Dieser würde nach kurzer Zeit eine Neufüllung des U-Rohres erforderlich machen. Da der Natronasbest im Gegensatz zum Natronkalk eine außerordentlich geringe Wasserdampfspannung besitzt, ist man bekanntlich genötigt, das Chlorcalzium vor seiner Verwendung zur Füllung des U-Rohres und der Absorptionsgefäße seiner letzten Anteile von Wasser zu berauben. Diese würden sonst während der Analyse im Natron-Asbestrohr zur Absorption gelangen und die Kohlenstoffwerte fälschlich erhöhen. Den hierfür vorgeschriebenen Weg von Pregl halte ich nicht für unbedingt zuverlässig. Absolut sicher kommt man zum gewünschten Ziel, wenn man das Chlorcalzium zwei Stunden hindurch im Wasserstrahlvakuum einer Trocknung bei 180 bis 200° Celsius unterwirft. Hierbei bedient man

sich zweckmäßig eines WALTER-Kolbens zur Aufnahme des Chlorcalziums und verwendet Glyzerin als Heizbadflüssigkeit. Selbstverständlich präpariert man sich auf diese Weise eine größere Menge Chlorcalzium, das in einer gut verschlossenen Glasstöpselflasche für mehrere Füllungen immer vorrätig gehalten wird. Das Entfernen des verbrauchten Natronasbestes aus den Absorptionsgefäßen geschieht am einfachsten durch Einlegen in heißes Wasser.

Wir kommen nun zum Verbrennungsrohr. Die Füllung hat genauestens nach den Vorschriften von PREGL zu erfolgen, die das Ergebnis jahrelanger Überlegungen, Erfahrungen und Versuche gewesen sind. Für sehr zweckmäßig halte ich es, den Schnabel des Verbrennungsrohres um 3 mm zu verlängern. Man erreicht durch diese kleine Abänderung, daß die Schlauchverbindung zwischen Verbrennungsrohr und Chlorcalzium-Absorptionsgefäß gegen die von der Hohlgranate ausströmende Hitze wesentlich geschützter ist. Es kommt nicht so schnell zur Abnützung des Gummis, die eine Undichtigkeit in der Apparatur verursachen würde. Diese Schlauchverbindung erfordert überhaupt unser besonderes Augenmerk. Sie ist die empfindlichste Stelle in der gesamten Verbrennungsapparatur.

Die Drahtnetzröllchen, die zum Schutze gegen die direkte Einwirkung der Flamme um das Verbrennungsrohr gelegt werden, sind vorher intensiv auszuglühen. Frischer Eisendraht erzeugt nämlich beim Glühen auf dem Verbrennungsrohr einen Belag, der das Rohr bald undurchsichtig macht und dadurch die Einführung des Platinschiffchens erschwert.

Als Granate verwende ich die von A. VERDINO[3] beschriebene Form: sie hat sich bei zahlreichen Analysen glänzend bewährt. Als Heizflüssigkeit benütze ich ausschließlich Dekalin. Flüssigkeitsmenge und Flammenhöhe des Mikrobrenners der Hohlgranate sind so zu wählen, daß die Flüssigkeit beim Sieden im Steigrohr eine Höhe von etwa 50 mm erreicht. An dieser einmal eingestellten Flammenhöhe wird prinzipiell nichts mehr geändert. Zum An- und Ausdrehen des Brenners bedient man sich des Gashahnes am Arbeitsplatz. Ein stärkeres Sieden ist zu vermeiden, um frühzeitige Kondensation und Verharzung des Dekalins nach Möglichkeit zu verhindern. Da das Dekalin leicht Wasser anzieht, verschließt man zweckmäßig das Steigrohr durch ein Chlorcalziumrohr.

[3] Mikrochemie, IX, 123 (1931)

Zweckmäßig ist es, einen Asbestschirm von 200 qmm Flächeninhalt mit zentraler Bohrung am Steigrohr in einer Höhe von zirka 240 mm über der Hohlgranate anzubringen, um dadurch das Steigrohr vor der vom Langbrenner ausgehenden Hitze zu schützen und auf diese Weise größere Flüssigkeitsverluste durch Verdampfung zu vermeiden. Die Hohlgranate ist an beiden Öffnungen mit Asbestscheiben mit zentraler Bohrung für das Verbrennungsrohr zu versehen, um eine störende Luftzirkulation und damit sekundäre Temperaturschwankungen in ihrem Innern zu verhindern. Denn die für die Erreichung korrekter Wasserstoffwerte unerläßliche Vorbedingung ist Temperaturkonstanz der Hohlgranate. Gleichzeitig schützt die am Schnabel des Verbrennungsrohres angebrachte Asbestscheibe das Schlauchverbindungsstück zwischen Verbrennungsrohr und Chlorcalzium-Absorptionsgefäß vor übermäßiger Erhitzung. Der Kupferbügel der Hohlgranate ist so einzustellen, daß er über der der Vorkammer des Absorptionsgefäßes benachbarten Verjüngung zu liegen kommt. Bei der Verbrennung wasserstoffreicherer Substanzen (über S_{10}) kommt es in der Kapillare und der Vorkammer des Chlorcalzium-Absorptionsgefäßes häufig zur Kondensation des Wassers. Die Wasserkondensation kann aber eine Veränderung der Gasdurchströmungsgeschwindigkeit hervorrufen und damit eine Unregelmäßigkeit im Analysengang. Ich befestige deshalb am Kupferbügel einen zweiten Bügel aus Kupferblech, und zwar so, daß dieser gerade über der Vorkammer zu liegen kommt: eine Wasseransammlung ist dann im allgemeinen nicht mehr zu befürchten. Sollte es bei der Verbrennung sehr wasserstoffreicher Substanzen trotzdem zu einer lästigen Wasserkondensation kommen, so genügt eine kurze Berührung der betreffenden Stelle mit einem heißen Glas-, bezw. Metallstab, um das Wasser zum Verschwinden zu bringen.

Die Montierung der Absorptionsgefäße und der MARIOTTEschen Flasche in die Gesamtverbrennungsapparatur erfolgt nach der bewährten Vorschrift von PREGL. Den für die Verbindungen der einzelnen Apparaturteile benötigten gealterten und imprägnierten Schlauch beziehe ich von der Firma Haack, Wien. Besonders der imprägnierte Schlauch ist so ausgezeichnet in Qualität, daß ich davon abgekommen bin, den imprägnierten Schlauch selbst herzustellen. Die etwas erhöhten Anschaffungskosten dürfen meines Er-

achtens bei einem solchen Objekt gar keine Rolle spielen. Denn von der Güte des Schlauches hängt die Dichtigkeit der gesamten Apparatur ab und damit das Gelingen der Analyse überhaupt. Im übrigen verbraucht sich der Schlauch nur sehr wenig. Die einzige Schlauchverbindung, die einer häufigeren Auswechslung bedarf, ist diejenige zwischen Verbrennungsrohr und Chlorcalzium-Absorptionsgefäß. Zweckmäßig schützt man dieses Schlauchstück vor der vom Kupferbügel ausgehenden Hitze durch Dazwischenlegen einer Asbestscheibe.

Der Analysengang.

Ich schildere den Analysengang recht ausführlich, weil nach meiner Erfahrung nur eine absolut gleichbleibende Arbeitsweise bei der Analyse unter strengster Beachtung jeder Manipulation, und wenn sie auch noch so nichtig erscheinen sollte, die Gewähr für den Erhalt richtiger Analysenwerte bietet.

Die Analyse wird damit begonnen, daß man das Schlauchverschlußstück vom Schnabel des Verbrennungsrohres und den Stopfen vom Steigrohr der Hohlgranate entfernt, das Verbrennungsrohr unter Zwischenschaltung des Chlorcalziumrohres mit der MARIOTTEschen Flasche verbindet und nun den Luftstrom einstellt. Dann heizt man das Verbrennungsrohr mit dem Langbrenner vorsichtig an und bringt nach etwa 10 Minuten langem Vorheizen mit kleiner Flamme diese schließlich auf volle Größe, wobei unter voller Flammengröße derjenige Zustand zu verstehen ist, bei dem die Drahtnetzrolle sich vollständig im Flammenkegel befindet und der darüber befindliche Drahtnetztunnel in mittelstarke Rotglut gerät. Man glüht mit dem beweglichen Brenner nun den Leerraum des Verbrennungsrohres in etwa vier Stellungen innerhalb von etwa 10 Minuten durch, angefangen in 50 mm Entfernung vom Gummistopfen. Inzwischen hat man die Absportionsgefäße aus dem Waagengehäuse herausgenommen und auf das neben der Waage auf einer Filzunterlage befindliche Gestell gelegt (zweckmäßig ist dieses aus Aluminiumdraht geformt). Ferner hat man den Temperaturausgleich der Waage bewirkt und die Nullpunkteinstellung vorgenommen. Dann werden nach Entfernung der Schlauchklappen die Absorptionsgefäße abgewischt. Hierbei bediene ich mich nur zweier trockener Rehlederläppchen. Ein feuchtes Abwischen halte

ich für völlig überflüssig, denn vom Zeitpunkt ihrer Füllung an bis zur nächsten, die im allgemeinen erst nach zwei bis drei Wochen stattfindet, werden die Absorptionsgefäße nur mit dem Rehlederläppchen, mit der Gabel oder an ihrer Schlauchverbindung angefaßt. Sie befinden sich also immer in einem gereinigten Zustand. Nur nach einer Neufüllung ist es ratsam, die Gefäße mit einem feuchten Flanellappen zu reinigen. Das Reinigen der Ansatzröhrchen geschieht zweckmäßig mit einem passend zwischen den Fingern geformten Wickel aus Rehleder. Diese Reinigung ist stets unter Kontrolle einer Lupe vorzunehmen. Im übrigen hat die Reinigung der Absorptionsgefäße vor und nach der Verbrennung mit äußerster Sorgfalt zu geschehen, das heißt immer von der Mitte aus nach den Ansatzröhrchen zu, in rotierender Bewegung, nicht zu heftig und nicht zu lange. Diese Behandlung erfordert besondere Übung. Die Reinigung beider Gefäße benötigt etwa fünf Minuten. Eine unsachgemäße Reinigung birgt neben der Wägung die Hauptfehlerquelle bei der Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung in sich. Während des Auskühlens der Gefäße macht man die Einwaage der Substanz. Das Gewicht des in verdünnter Salpetersäure ausgekochten und in der entleuchteten Flamme eines Teclubrenners geglühten Platinschiffchens ist vor jeder Einwaage neu zu bestimmen, da es sich von einer Bestimmung zur andern etwas ändern kann, manchmal sogar beträchtlich. Zum Abfüllen der Substanz bedient man sich zweckmäßig eines Aluminiumdrahtes, der an seinem einen Ende zu einer birnenförmigen Fläche ausgeschlagen ist.

Inzwischen ist der Leerraum des Verbrennungsrohres bis zur Rohrfüllung durchgeglüht. Der bewegliche Brenner wird nun abgestellt und das Drahtnetzröllchen zurückgeschoben, um beim Einführen des Schiffchens abgekühlt zu sein. Bei der Verbrennung niedrig schmelzender Substanzen und Flüssigkeiten ist es außerdem erforderlich, den Langbrenner auf kleine Flammenhöhe einzustellen, damit die Stelle, wo während der Verbrennung das Platinschiffchen zu liegen kommt, abgekühlt ist und somit Verluste durch vorzeitige Verdampfung ausgeschaltet sind.

Die Absorptionsgefäße werden nun gewogen. Vor der Wägung des Chlorcalziums-Absorptionsgefäßes stellt man die Luftzufuhr an der Verbrennunsapparatur ab und dafür die Sauerstoffzufuhr an, so daß also durch das Verbrennungsrohr bis zum Beginn der Ver-

brennung etwa 15 Minuten lang Sauerstoff gestrichen ist. Diese Zeit genügt vollkommen, um das Rohr mit Sauerstoff anzufüllen. Die gewogenen Absorptionsgefäße werden an der Waage mit dem dazu bestimmten Schlauchstück aneinander gefügt und außerdem über das freie Ansatzstück des Chlorcalzium-Absorptionsgefäßes das für die Verbindung mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres bestimmte Schlauchstück zur Hälfte darüber gezogen. Das Ansetzen der Schlauchstücke muß besonders vorsichtig geschehen. Da die Wandung der Absorptionsgefäße sehr dünn ist — eine dicke Wandung verbietet sich aus Gründen der zu großen Wärmekapazität bei der Wägung — sind diese bei allen an ihnen vorzunehmenden Manipulationen, die einen Druck auf die Wandung ausüben (Reinigen, Ansetzen der Schlauchstücke), entweder an der Schliffstelle anzufassen oder an der Stelle, wo die Zwischenwand die Vorkammer von dem Füllraum trennt. Bei Verwendung eines frischen Schlauchstückes ist es meistens sehr schwierig, dieses über das Ansatzstück hinwegzuschieben. Ganz schwaches Glyzerinieren schafft hier Abhilfe.

Nun werden beide Absorptionsgefäße, sowohl das Chlorcalziumrohr als auch das Natron-Asbestrohr, mit einem mit kaltem Wasser getränkten Flanellappen umwickelt. Am einfachsten geschieht dieses durch rollende Bewegung der Absorptionsgefäße auf einem Tisch. Hierauf werden die Gefäße in die Apparatur eingeschaltet, der Kupferbügel der Hohlgranate in seine richtige Lage gebracht und das Schiffchen mit der Einwaage nach Entfernung des Gummistopfens in das Verbrennungsrohr eingeschoben, wobei man sich zweckmäßig eines am Ende flachgedrückten Glasstabes bedient. Nachdem man den Gummistopfen wieder eingesetzt und die Verbindung des Verbrennungsrohres mit der Zuleitung des Sauerstoff-, bezw. Luftstromes durch Hineinschieben der Thermometerkapillare in die Stopfenbohrung hergestellt hat, beginnt man mit der Verbrennung. Der bewegliche Brenner mit voller, entleuchteter Flamme wird 30 mm vom Schiffchen entfernt unter das Verbrennungsrohr gestellt, so daß der darüber sich befindliche bewegliche Drahtnetztunnel in Rotglut gerät*. Die Verbrennung eines beweglichen Draht-

* Anmerkung: Bei der Verbrennung niedrig schmelzender Substanzen und tief siedender Flüssigkeiten fängt man vorsichtshalber in noch größerer Entfernung (etwa 50 mm) vom Schiffchen mit der Erhitzung an.

netztunnels ist bei jeder Verbrennung anzuraten, da hierdurch die Erhitzung des Verbrennungsrohres gleichmäßiger gestaltet wird. Der Brenner wird in dieser Stellung so lange belassen, bis die sich verringernde Blasenfolge im Blasenzähler wieder normal geworden ist. PREGL wählt die Brennerstellung so, daß der Griff des Platinschiffchens gerade in den Flammenkegel hineinreicht. Es hat sich bei zahlreichen Analysen tieferschmelzender Substanzen gezeigt, daß diese Stellung eine so schnelle Verkohlung der Substanz zur Folge haben kann, daß es zur völligen Sistierung des Gasstromes im Blasenzähler kommt. Dieser Zustand muß tunlichst vermieden werden, da er meistens mit einem Zurückschlagen der Dämpfe bis zum Gummistopfen einhergeht, was unbedingt Verluste verursacht. Bei der Verbrennung von Flüssigkeiten muß man mit der Erhitzung noch vorsichtiger vorgehen. Das bei zu starkem Erhitzen plötzliche Herausdrängen der Flüssigkeit aus der Kapillare ruft einen sehr starken Gegendruck auf den Sauerstoffstrom hervor und verursacht dadurch eine völlige Verschiebung der Druck-, bezw. Gasstromgeschwindigkeitsverhältnisse in der Verbrennungsapparatur. Ich verfahre immer so, daß ich mir für das eigentliche „Herausschmelzen" der Substanz aus dem Platinschiffchen etwa 5 Minuten Zeit lasse, wobei das Drahtnetzröllchen ganz allmählich vorgeschoben wird und die Blasenfolge im Blasenzähler fast immer die gleiche bleibt. Sind die Substanzdämpfe in der Rohrfüllung angelangt, das heißt setzt die eigentliche Verbrennung ein — ein Zustand, der sich sofort durch Verlangsamung und zeitweises völliges Aufhören der Tropfenbildung in der MARIOTTE'schen Flasche infolge des Sauerstoffverbrauches anzeigt — dann kann man den Brenner um größere Beträge in der Richtung zur Rohrfüllung verschieben, ohne befürchten zu müssen, daß eine starke Verminderung der Blasenfolge oder sogar ihre völlige Sistierung eintritt. Nachdem der bewegliche Brenner bis zum Langbrenner vorgerückt ist — vom Beginn der Verbrennung bis zu diesem Zeitpunkt sind etwa 10 Minuten verstrichen — wird die Sauerstoffzufuhr ab- und dafür die Luftzufuhr angestellt. Das Verbrennungsrohr wird, angefangen etwa 70 mm vom Kautschukpfropfen, entfernt, nochmals in fünf Stellungen des beweglichen Brenners durchgeglüht, wozu man etwa 10 Minuten benötigt. Um eine allzu große Verringerung der Gasstromgeschwindigkeit zu vermeiden, fängt man die Erhitzung in der ersten Stellung mit kleiner

Flamme an. Nachdem 100 cm^3 Wasser aus der MARIOTTE'schen Flasche abgetropft sind, wozu bei sachgemäßer Füllung des Verbrennungsrohres 25 bis 30 Minuten erforderlich sind, ist die Verbrennung beendet. Man geht nun zweckmäßig so vor, daß man den Stopfen vom Chlorcalziumrohr, das sich zwischen den Absorptionsgefäßen und der MARIOTTE'schen Flasche befindet, entfernt, den Kupferbügel zurückschlägt und die Absorptionsgefäße vom Schnabel des Verbrennungsrohres abzieht. Dann bringt man diese in den Waagenraum, entfernt die feuchten Flanellappen und legt die Röhrchen auf das Aluminiumgestell neben der Waage. Jetzt entfernt man das Platinschiffchen oder, wenn man eine Flüssigkeit verbrannt hat, das Platinblech aus dem Verbrennungsrohr durch Herausziehen mit einem Aluminiumdraht, verbindet die MARIOTTE'sche Flasche unter Zwischenschaltung des Chlorcalziumrohres mit dem Verbrennungsrohr, schaltet die Luftzufuhr wieder ein unter Einregulierung der MARIOTTE'schen Flasche und glüht das Rohr vorsichtshalber rasch noch einmal für die nächste Verbrennung durch. Währendessen nimmt man die Schlauchstücke von den Absorptionsgefäßen ab, reinigt und trocknet sie sachgemäß, wie früher beschrieben, läßt sie auskühlen und bringt sie dann zur Wägung. Die Substanzeinwaage für die folgende Verbrennung hat man zweckmäßig in der Zeit während der Gasaustreibungsperiode in einem zweiten Platinschiffchen vorgenommen. Verfügt man nur über ein Platinschiffchen, so kann man die nächste Einwaage auch während des Abkühlens der Absorptionsgefäße machen. Ich habe übrigens häufig die Erfahrung machen müssen, daß die Absorptionsgefäße nach dem Abwischen innerhalb der von PREGL angegebenen Zeit nicht immer konstantes Gewicht angenommen haben. Dieser Zustand nichtkonstanten Gewichtes macht sich bei der Wägung sofort durch anwachsende Schwingungsdifferenzen kenntlich. Erst wenn die Schwingungsdifferenzen bis auf eine Streuung von $\pm 2\gamma$ konstant geworden sind, kann die Wägung vorgenommen werden. Hierauf ist besonders bei der Wägung des Natron-Asbestrohres zu achten. Nach der Wägung sind die Absorptionsgefäße schon für die nächste Verbrennung bereit, so daß sich eine Analyse an die andere anschließen kann, mit einer Zeitbeanspruchung von etwa 60 Minuten. Zur Außerbetriebsetzung der gesamten Verbrennungsapparatur dreht man sämtliche Flammen

aus, schaltet die Sauerstoff-, bezw. Luftzufuhr durch Schließen der Gasometerhähne aus und schließt den Dreiweghahn am Druckregler gegen das Verbrennungsrohr ab. Das Verbrennungsrohr wird am Schnabelende mit einer gut sitzenden Schlauchklappe versehen und das Steigrohr an der Hohlgranate mit einem Stopfen verschlossen.

Ich möchte nun noch ein Bild von der Fehlergröße bei der Bestimmung durch falsche Wägungen geben. Betrachten wir eine Substanz, die, um ein Beispiel herauszugreifen, bei einer Einwaage von 3,366 mg einen Wasserstoffgehalt von 4,45% und einen Kohlenstoffgehalt von 60,46% ergibt. Eine Einwaage, die von dieser um $\pm$ 20 γ differieren würde, ergäbe im Wasserstoffgehalt nur einen Unterschied von $\pm$ 0,02%. Der Kohlenstoffgehalt würde sich dabei um $\pm$ 0,36% unterscheiden. Bei gleichbleibender Einwaage würde eine Wägungsdifferenz des Chlorcalzium-Absorptionsgefäßes um $\pm$ 20 γ eine Differenz von $\pm$ 0,07% im Wasserstoffgehalt ergeben, während der Unterschied im Kohlenstoffgehalt bei gleicher Wägungsdifferenz im Gewichte des Natronasbest-Absorptionsgefäßes $\pm$ 0,16% betragen würde. Daraus ergibt sich, daß man bei der Substanzeinwaage den höchsten Grad von Genauigkeit anstreben muß, während ein etwas ungenaues Arbeiten bei der Reinigung und der Wägung des Chlorcalzium-Absorptionsgefäßes nur einen verhältnismäßig sehr kleinen Fehler im Resultat bedingt. Dagegen hat wieder die Reinigung und das Wägen des Natronasbest-Absorptionsgefäßes mit größter Sorgfalt zu geschehen, besonders auch in bezug auf die Nullpunkteinstellung der Waage.

Die Mikrostickstoffbestimmung.

Zu der PREGL'schen Vorschrift zur Ausführung der Stickstoffbestimmung läßt sich wenig Ergänzendes hinzufügen. Abgesehen davon, daß ja die Apparatur in ihrem Aufbau wesentlich einfacher ist als bei der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung, birgt auch die Ausführung weniger Fehlerquellen in sich. So kommen Klagen über die Stickstoffbestimmung nach PREGL kaum vor. Auch Fehler in den Wägungen — es sind ja nur die Einwaagen der Substanz — bedingen nicht in demselben Maße falsche Analysenresultate, wie sie bei der Kohlenstoffbestimmung so sehr in die Erscheinung treten.

Eine kleine Überschlagsrechnung mag dies veranschaulichen. Unter Zugrundelegung einer Substanz, die bei einer Einwaage von 3.515 mg einen Stickstoffgehalt von 18,51% ergibt, würde eine Einwaageabweichung um ± 20 γ eine Veränderung des Stickstoffgehaltes um ± 0,1% ausmachen. Die gleiche Einwaageabweichung bedingt aber bei der Kohlenstoffbestimmung schon einen Fehler von ± 0,36% im Kohlenstoffgehalt. Daraus geht ohne weiteres hervor, daß die Hauptbedingung, die ich zur Erhaltung richtiger Analysenwerte bei der Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung stelle, nämlich absolut richtige Wägungen, bei der Stickstoffbestimmung nicht absolut streng erfüllt zu sein braucht. Der Fehler bei der Stickstoffbestimmung liegt in erster Linie in der Ausführung der Verbrennung und hier insbesondere in der Gasstromgeschwindigkeit. Die von Pregl besonders betonte Gasstromgeschwindigkeit von höchstens zwei Blasen in 3 Sekunden muß unter allen Umständen eingehalten werden, da andernfalls sich zu hohe Stickstoffwerte ergeben.

Als Kohlensäureentwickler verwende ich einen Kipp'schen Apparat in etwas abgeänderter Konstruktion. Die Abänderung besteht darin, daß auf der oberen Kugel des Kipp'schen Apparats ein doppeltdurchbohrter Gummistopfen sitzt, in dessen einer Bohrung sich ein Bunsenventil befindet und durch dessen andere Bohrung ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr mit Schliffhahn führt, das eine Verbindung herstellt mit der einen Bohrung des Gummistopfens in der mittleren Kugel, durch dessen andere Bohrung der Gasableitungshahn geht. Zur Entlüftung dieses abgeänderten Kipp-schen Apparats bleibt der Gasableitungshahn geschlossen, während der andere geöffnet wird. Die in der oberen Kugel befindliche Luft drückt die Salzsäure aus der unteren Kugel in die mittlere, wo es nun durch Einwirkung der Salzsäure auf den Marmor zur Kohlensäureentwicklung kommt. Die in Freiheit gesetzte Kohlensäure gelangt durch das rechtwinklig gebogene Rohr in die obere Kugel des Kipp'schen Apparats und treibt die zurückgebliebene Luft durch das Bunsenventil ins Freie. Durch mehrmaliges Öffnen und Schließen des Hahnes erreicht man, daß die Luft aus dem Kipp'schen Apparat vollständig ausgetrieben wird und das Hineindrücken der Salzsäure in den Marmor nunmehr durch den Druck der Kohlensäure selbst geschieht. Auf diese einfache Weise hat man immer

luftfreie Kohlensäure zur Verfügung und man ist nicht gezwungen, vor jedem Gebrauch den KIPP'schen Apparat umständlich zu entlüften. Der so abgeänderte Apparat funktioniert geradezu verblüffend.

Die Einwaage der Substanz nehme ich immer in einem Glasröhrchen mit angeschmolzenem, dünnem, massivem Griff vor, das sich bei der Wägung auf einem kleinen Aluminiumstativ befindet. Auf diese Weise werden die von PREGL angegebenen Wägegläschen mit Aluminiumdrahthalter überflüssig.

Die Verbrennung hat zweckmäßig immer mit einem zweiten verschiebbaren Drahtnetztunnel zu erfolgen, weil dadurch eine viel gleichmäßigere Erhitzung gewährleistet wird und das Einhalten der konstanten Blasenfolge sich leichter gestaltet.

Über die quantitative mikroanalytische Bestimmung einiger Metalle in komplexen Salzen.

Von

Julius Meyer und Karl Hoehne.

Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Breslau.

(Eingelangt am 17. September 1934.)

Bei unseren Untersuchungen über komplexe Salze erhielten wir von schwierig darzustellenden Verbindungen häufig nur so kleine Mengen, daß sich der Analyse nach den üblichen Verfahren aus Stoffmangel große Schwierigkeiten entgegenstellten und diese nur unter Verwendung der gesamten Substanz möglich war. Wir haben daher versucht, den Materialverbrauch in Anlehnung an die Vorschläge von F. Pregl[1] durch Anwendung mikroanalytischer Verfahren aufs äußerste zu beschränken, und wir glauben, daß uns dies bei den komplexen Salzen des Kobalts, Nickels, Eisens, Chroms und Vanadins gelungen ist, selbst wenn in diesen Salzen reichliche Mengen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in Form von organischen Säuren, Basen usw. enthalten waren. Aber auch die Anwesenheit von Halogenen, die nach den Angaben von F. Pregl[2] bei der Mikroanalyse von Gold-, Silber-, Platin- und Eisensalzen störend wirken, hat sich bei unseren Verfahren als unwesentlich erwiesen.

F. Pregl hat einige der obengenannten Metalle aus ihren einfachen Salzen als Sulfate zur Wägung gebracht und in dieser Form auch Kalium, Natrium, Magnesium, Calcium und Barium durch Abrauchen in seiner Mikromuffel bestimmen können. Indessen erwies sich bei den ammoniak- und äthylendiaminhaltigen Kobaltkomplexsalzen das Abrauchen mit Schwefelsäure als ungeeignet, weil hierbei starkes Aufblähen und Aufschäumen der Substanzen im Tiegel auftritt, was auch schon A. Meixner und F. Köcker[3] als sehr störend empfunden haben. Dieses Aufblähen der Substanz

[1] Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl. S. 180.

[2] F. Pregl, ebenda.

[3] Mikrochemie, V, 120 (1927).

unter der Einwirkung heißer konzentrierter Schwefelsäure führt leicht zu Verlusten und ist bei der glatten Durchführung der Analyse recht unangenehm und zeitraubend.

Wir haben es daher vorgezogen, unsere komplexen Metallsalze durch abwechselnde Behandlung mit Sauerstoff und Wasserstoff in der Hitze in reines Oxyd, bezw. reines Metall überzuführen und diese zur Wägung zu bringen. Die ersten Versuche nach diesem Verfahren, die von H. MARX[4] versuchsweise ausgeführt worden sind,

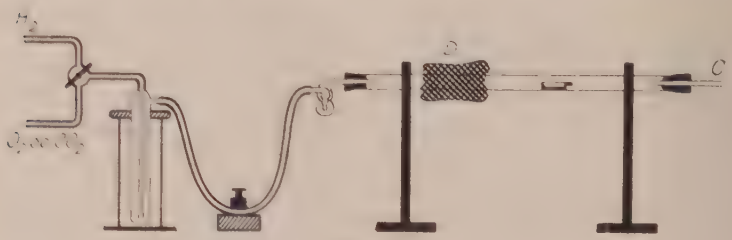


Fig. 1.

zeigten uns, daß der von uns beabsichtigte Weg durchaus gangbar war, so daß wir unsere Analysen mit wenigen Milligrammen Substanz ausführen und im Vergleich mit den makroanalytischen Verfahren außerdem beträchtlich an Zeit sparen konnten.

Die Apparatur, deren wir uns bedienten, geht von der PREGL-schen „Mikromuffel"[5] aus und ermöglicht es, über die zu analysierende Substanz abwechselnd Kohlendioxyd, Sauerstoff und Wasserstoff hinwegzuleiten. PREGL verglüht seine Stoffe in einem Luftstrom, der in einem senkrechten Glasrohr erwärmt wird und dadurch mit geringer Geschwindigkeit über die Substanz hinwegstreicht. Da die drei obengenannten Gase bei unserem Verfahren aus Bomben oder aus KIPP'schen Apparaten entnommen werden, ist das senkrechte Glasrohr PREGL's, das die Strömung der Luft infolge der Erwärmung bewirkt, bei unserer Apparatur überflüssig. Unsere „Mikromuffel" besteht daher nur aus einem Supremaxrohr von 30 cm Länge und von 1 cm Durchmesser, das auf einem einfachen Eisengestell ruht und von einer verschiebbaren Kupferdrahtnetzrolle D von 6 cm Länge umgeben ist. Nach außen ist die Mikro-

[4] J. MEYER und H. MARX, Ztschr. anorgan. Chem., **219**, 152 (1934).
[5] F. PREGL, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 182.

muffel durch ein Kapillarrohr C verschlossen, das beim Hindurchleiten von Wasserstoff den Eintritt von Luft verhindern und die Bildung von Knallgas vermeiden soll. Um einen Gasstrom von gleichmäßiger Geschwindigkeit zu erzielen, ist die Einschaltung einer MARIOTTE'schen Flasche notwendig, nach der die Gase dann ein Feinregulierventil sowie einen Blasenzähler durchstreichen, der zur Trocknung der Gase mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt ist.

Zur Bestimmung des Kobaltgehaltes eines komplexen Kobaltsalzes muß man dieses Element in das Metall überführen, da das Kobaltoxyd CoO beim Abkühlen an der Luft Sauerstoff aufnimmt und teilweise Co_3O_4 bildet, wie TH. W. RICHARDS[6] und LEBLANC-MÖBIUS[7] festgestellt haben. Man wägt auf der KUHLMANN'schen mikrochemischen Waage einige Milligramm der Substanz auf 0,001 mg in ein Porzellanschiffchen ab und führt es in das Supremaxrohr bis fast zur Mitte ein, worauf Sauerstoff mit ein bis zwei Blasen in der Sekunde hindurchgeleitet wird. Dann wird die noch seitwärts liegende Drahtnetzrolle mit kleiner Flamme erwärmt und mehr und mehr über das Schiffchen geschoben.

Bei komplexen Salzen, die mehrere Nitrogruppen im Kern enthalten, besteht die Gefahr, daß diese beim Erhitzen zur inneren Verbrennung kommen und dabei explosionsartig verstäuben. Derartige Stoffe erhitzt man zweckmäßig zuerst im Kohlendioxydstrom, bis die Nitrogruppen zerstört sind. Ist die Substanz dann im Sauerstoff verbrannt, so glüht man darin noch 5 bis 10 Minuten mit voller Flamme, um kohlige Rückstände zu zerstören, die häufig beim Erhitzen von äthylendiaminhaltigen Komplexen hinterbleiben. Hierauf entfernt man die Flamme, verdrängt den Sauerstoff durch Kohlendioxyd, leitet nun Wasserstoff hindurch und reduziert das Kobaltoxyd bei voller Flamme in 5 bis 10 Minuten zu metallischem Kobalt. Man läßt das Schiffchen im Wasserstoffstrom abkühlen, bringt es dann auf einen Kupferblock in einen mit Wasserstoff gefüllten Behälter und wägt nach einer halben Stunde.

Einige komplexe Salze, vor allem solche mit Äthylendiamin als Neutralteil, haben Neigung, beim Verglühen aus dem Schiffchen

[6] TH. W. RICHARDS und G. P. BAXTER, Ztschr. anorgan. Chem., **22**, 221 (1899).

[7] M. LEBLANC und E. MÖBIUS, Ztschr. physikal. Chem. A, **142**, 152 (1929).

herauszukriechen. Vor allem hat uns das Trienkobaltisalz $[Co\,en_3]\,Cl_3 \cdot 3\,H_2O$ dadurch viel Schwierigkeiten gemacht. In solchen Fällen erhitzen wir das Schiffchen im Rohr zunächst von oben, damit dessen oberer Rand zuerst heiß wird, und verglühen dann die Substanz wie vorstehend beschrieben.

Das Porzellanschiffchen wurde zur Reinigung in Königswasser gelegt, gewaschen und dann im Wasserstoffstrom geglüht. Nach halbstündigem Abkühlen im wasserstoffgefüllten Behälter war das Schiffchen dann wieder zur Wägung bereit.

Nach dieser Arbeitsweise lassen sich zwei bis drei Schiffchen im Verbrennungsrohr durchglühen, so daß wir am Tage sechs bis acht Mikrobestimmungen von Kobalt erledigen konnten. Die erforderlichen Zeiten sind folgende:

2 Schiffchen reinigen und im H_2-Strom glühen . . .	10 Minuten
Abkühlen	30 „
Wägen	30 „
Im O_2-Strom glühen, abkühlen, CO_2 durchleiten . . .	30 „
Im H_2-Strom glühen	10 „
Abkühlen	30 „
Wägen	20 „
	160 Minuten

Nach dem geschilderten Verfahren wurde der Kobaltgehalt bestimmt von:

	Einwaage mg	Auswaage mg Co	Ber. % Co	Gef. % Co
1. $[Co\,en_3]\,Cl_3 \cdot 3\,H_2O$	5,240	0,783	14,75	14,94
	4,376	0,652		14,90
2. $[Co(NH_3)_4CO_3]\,HCO_3 \cdot H_2O$.	9,979	2,205	22,15	22,10
	6,206	1,368		22,04
3. $[Co(NH_3)_5Cl]\,Cl_2$	4,636	1,086	23,53	23,43
	5,485	1,284		23,41
4. $[Co\,en(NH_3)\,(NO_2)_3]$ . . .	4,140	0,886	21,50	21,40
	7,433	1,586		21,34
5. $[Co\,en_2(NO_2)_2]\,NO_2$	16,247	3,011	18,59	18,53
	19,102	3,522		18,44

Die Abweichungen vom theoretischen Kobaltgehalte betragen demnach 0,1 bis 0,2%; sie beeinträchtigen die Zuverlässigkeit unseres Verfahrens in keiner Weise.

Nickel wird ebenfalls zum Metall reduziert und als solches zur

Wägung gebracht. Das Verfahren unterscheidet sich von dem oben beim Kobalt beschriebenen nicht, nur erhitzen wir das sehr ammoniakreiche Hexamminsalz zuerst einige Minuten im Luftstrom, um die größte Menge des Ammoniaks fortzutreiben. Dann wurde 10 bis 20 Minuten im Sauerstoffstrom und schließlich noch 15 Minuten im Wasserstoffstrom geglüht.

Beim Hexamminnickelbromid $[Ni(NH_3)_6]Br_2$, das sich leicht in reiner Form gewinnen läßt, erhielten wir folgende Ergebnisse:

Einwaage 29,323 mg	Auswaage 5,284 mg Ni	Ber. 18,30% Ni	Gef. 18,02% Ni
26,222	4,715		17,98
18,126	3,301		18,21
15,240	2,751		18,05

Die Abweichungen vom berechneten Werte betragen 0,2 bis 0,3% Ni, wodurch die praktische Brauchbarkeit unseres Verfahrens kaum berührt wird.

Während Kobalt und Nickel in Form ihrer Metalle zur Wägung gebracht werden müssen, weil ihre Oxyde keine genau bestimmte Zusammensetzung haben, liegen beim Eisen und Chrom die Verhältnisse gerade umgekehrt. Bekanntlich wird das fein verteilte Eisenmetall häufig pyrophorisch und nimmt an der Luft rasch Sauerstoff auf. Wir haben dieses Metall daher nur als Oxyd Fe_2O_3 bestimmt.

Die zu analysierenden komplexen Eisensalze werden zuerst sehr vorsichtig im Luftstrom mit kleiner Flamme erhitzt, um ein Verstäuben zu vermeiden; dann wird 10 bis 15 Minuten im Sauerstoffstrom geglüht.

	Einwaage mg	Auswaage mg Fe_2O_3	Ber. % Fe	Gef. % Fe
1. $H_4[Fe(CN)_6]$	8,130	3,001	25,86	25,81
	6,802	2,495		25,75
	11,412	4,202		25,65
	9,026	3,327		25,78
2. $(CH_3)_4[Fe(CN)_6]$	12,673	3,696	20,53	20,35
	10,510	2,041		20,41

Mikrochemische Chrombestimmungen als Chromoxyd sind bereits von F. PREGL[5] ausgeführt worden, allerdings im Luftstrom. In-

[5] F. PREGL, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 182.

dessen ziehen wir auch hier das schließliche Glühen im Sauerstoffstrom vor.

	Einwaage mg	Auswaage mg Cr_2O_3	Ber. % Cr	Gef. % Cr
$[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$	13,602	4,243	21,34	21,34
	26,147	8,105		21,21
	14,205	4,422		21,30
	11,161	3,466		21,25

Schließlich haben wir auch versucht, den Vanadingehalt in einem verwickelt zusammengesetzten organischen Vanadinsalz dadurch zu bestimmen, daß wir das Vanadin bis zum Vanadinpentoxyd verglühten. Auch hier erhitzten wir zuerst vorsichtig mit kleiner Flamme im Luftstrom und glühten dann zum Schluß 10 Minuten in Sauerstoff. — Herr Dr. TAUBE stellte uns eine Substanz zur Verfügung, der nach seinen Untersuchungen die Formel $VCl[C_6H_3(OH)(OCH_3)]_2$ zukommt.

			Vd	Vd
Einwaage 14,746 mg	Auswaage 4,097 mg V_2O_5	Ber. 15,32%	Gef. 15,57%
18,266	5,098		15,64

Die größte Abweichung beträgt 0,32%, so daß unser Verfahren auch bei diesem, gravimetrisch sonst schwierig zu bestimmenden Metall zu einem befriedigenden Erfolg führt.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Metalle Kobalt, Nickel, Eisen, Chrom und Vanadin in ihren komplexen Salzen bei Anwendung sehr kleiner Substanzmengen mikroanalytisch genügend genau bestimmbar sind, wenn man Kobalt- und Nickelsalze durch abwechselndes Erhitzen mit Sauerstoff und Wasserstoff in elementares Metall, Eisen-, Chrom- und Vanadinsalz durch Glühen im Sauerstoffstrom in die betreffenden Oxyde überführt.

Herrn Assistenten Dr. P. NACHTWEY danken wir für seine Unterstützung.

ÜBER DIE RUTHENIUM- UND OSMIUMSPEZIFISCHE GRUPPE IN ORGANISCHEN SCHWEFELVERBINDUNGEN.

Vorläufige Mitteilung.

Von

B. STEIGER.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Bergbauabteilung der Technischen Hochschule zu Berlin.

(Eingelangt am 28. September 1934.)

Im Anschluß an die bekannten Farbreaktionen, die Thioharnstoff in salzsaurer Lösung mit Rutheniumsalzen[1] und Osmiumsalzen[2] liefert, unternahm ich den Versuch, die Farbreaktionen auf eine bestimmte Atomgruppierung zurückzuführen und untersuchte — im Hinblick auf eine mikrochemische Auswertbarkeit — eine Reihe von Thioharnstoffderivaten, über deren Reaktionen im folgenden berichtet sei. Wie bereits in einer früheren Arbeit[3] mitgeteilt worden ist, läßt sich der Farbeffekt auf die C-=S-Gruppe zurückführen, die ein- oder beidseitig an NH_2-, bezw. NHR-Gruppen gebunden ist.

Bemerkenswert ist, daß bei teilweiser oder vollständiger Substitution des Thioharnstoffs durch Alkyl- oder Arylgruppen die Empfindlichkeit gegenüber Rutheniumsalzen erhalten bleibt, während sie für Osmiumsalze verschwindet[4].

Dagegen geben Thiosemicarbazid wie auch alle seine untersuchten Derivate, sowohl mit Ruthenium- als auch mit Osmiumsalzen, intensive Farblösungen, selbst bei stark verdünnten Lösungen.

[1] S. C. OGBURN jun., Journ. Americ. Soc., **48**, II, 2493 (1926).

[2] L. TSCHUGAEFF, C. r. Acad. d. scien., **167**, 235 (1918); Ztschr. anorgan. Chem., **148**, 65 (1925).

[3] Vgl. H. WÖLBLING und B. STEIGER, Mikrochemie, XV, 295 (1934).

[4] Die Versuche wurden ausgeführt mit $RuCl_4$- und mit K_2OsCl_6-Lösungen.

Die ringförmigen, diese Atomgruppierung enthaltenden Verbindungen, die untersucht wurden, gaben lediglich mit Rutheniumsalzen farbige Lösungen.

Diese Farblösungen sind teils mit Wasser mischbar, zum Teil mit organischen Solvenzien ausschüttelbar. Die Stabilität der Lösungen wird oft durch Anwesenheit von starker Säure erhöht.

Allerdings zeigt z. B. sym. Tetramethylthioharnstoff, welcher kein bewegliches Wasserstoffatom mehr besitzt, noch große Empfindlichkeit gegenüber Rutheniumsalzen (0.13 γ/ccm).

Vermutlich tritt hierbei — da in saurer Lösung gearbeitet wird — Verseifung einer oder mehrerer CH_3-Gruppen ein.

Tetramethyl-pseudo-Thioharnstoff dagegen zeigt keine Reaktion.

Viele dieser farbigen Lösungen schlagen bei Zugabe von NH_3 im Überschuß in die Komplementärfarbe um, ein Vorgang, welcher meist reversibel ist, da bei erneuter Säurezugabe die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt werden kann. Mit Alkalilaugen tritt meist Zersetzung der Lösungen ein.

Die nachstehend beschriebenen Lösungen gaben alle mit Rutheniumsalzen mehr oder weniger empfindliche charakteristische Färbungen, so daß man die Gruppierung:

$$\begin{matrix} & & N{=}R_2 \\ & \diagup & \\ C{=}S & & \\ & \diagdown & \\ & & N{=}R_2 \end{matrix} \quad (R = H,\ Alkyl,\ Aryl,\ NHR_1)$$

als rutheniumspezifisch ansehen kann.

Eine Ausnahme bildet die Verbindung:

Hydrazobisthiocarbamid: $NH_2-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NH-NH-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NH_2$

die weder mit Ruthenium- noch Osmiumsalzen eine Reaktion zeigt. Das aus dieser Verbindung durch NH_3-Abspaltung entstehende Dithiourazol (3-Thio-3,5-endoimino-2 . 3-dihydro 4,1 . thiobiazol) reagiert jedoch wieder mit Rutheniumsalzen.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß beim weiteren Ausbau dieser Reaktionen man umgekehrt Rutheniumsalze als Reagens auf gewisse organische Schwefelverbindungen dieser Konstitution anwenden kann.

Einige der hier beschriebenen Verbindungen wurden schon von S. C. Ogburn jun. (loc. cit.) auf ihre Brauchbarkeit als Reagenzien für die Gruppe der Platinmetalle untersucht. Ogburn erhielt, da er in neutraler wäßriger, oder alkoholischer Lösung arbeitete, verschiedentlich andere Färbungen und Reaktionen.

Eine ähnliche spezifische Wirksamkeit gegenüber Wismutsalzen haben J. V. Dubský und A. Okáč[5] bei einigen organischen Schwefelverbindungen, wie Thioharnstoff, Phenyl-, o, p, Tolyl-Phenetidin-Thioharnstoff, Thiocarbazid, Ammonrhodanid sowie verschiedenen Dithiocarbamaten und Merkaptothiazolen, festgestellt.

Nach Fertigstellung dieser Arbeit berichteten K. A. Jensen und E. Ranke-Madsen[6] über Komplexverbindungen von Cu, Co, Ni mit substituierten Thiosemicarbaziden, die kristallisiert erhalten wurden.

Experimenteller Teil.

1. Thioharnstoff gibt mit Rutheniumsalzen (loc. cit.) in saurer Lösung beim Erwärmen eine intensive Blaufärbung. Bei Zugabe von überschüssigem Ammoniak schlägt die Farbe nach rosa um. Auf Ansäuern tritt wieder Blaufärbung ein. Die Farblösungen sind mit Äther nicht ausschüttelbar. Die Farbreaktion von Osmiumsalzen wird von Ammoniak nicht verändert.

2. N-mono-Methylthioharnstoff $\begin{matrix} & & NH_2 \\ & \diagup & \\ C & = & S \\ & \diagdown & \\ & & NHCH_3 \end{matrix}$

gibt in konz. Salzsäure mit Rutheniumsalzlösungen beim Kochen eine tiefblaue Färbung, die mit Ammoniak rosa wird. Nicht mit Äther ausschüttelbar.

Erfassungsgrenze: 0,08 γ/ccm.

Mit Osmiumsalzen keine Reaktion.

3. N-mono-Äthylthioharnstoff $\begin{matrix} & & NH_2 \\ & \diagup & \\ C & = & S \\ & \diagdown & \\ & & NHC_2H_5 \end{matrix}$

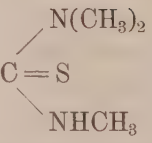
wie bei 2.

[5] Ztschr. analyt. Chem., **96**, 267 (1934); **96**, 412 (1934); **98**, 184 (1934).

[6] Ztschr. anorgan. Chem., **219**, 243 (1934).

Erfassungsgrenze: 0,08 γ/ccm.

Mit Osmiumsalzen keine Reaktion.

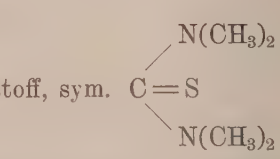
4. N, N, N′-Trimethylthioharnstoff 

Die gelben Kristalle dieser Verbindung lösen sich farblos in konz. Salzsäure. Diese Lösung gibt mit Rutheniumsalzen eine tiefrote Lösung; Ammoniak zerstört dieselbe.

Färbung mit Äther nicht ausschüttelbar.

Erfassungsgrenze: 0,13 γ/ccm.

Osmiumsalze geben keine Reaktion.

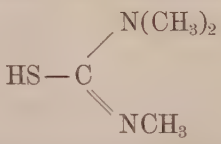
5. N, N, N′, N′-Tetramethylthioharnstoff, sym. 

Reagens, in Eisessig gelöst, gibt beim Kochen mit Rutheniumsalzlösungen unbeständige violette Färbung. Bei Gegenwart von Salzsäure ist die Färbung längere Zeit haltbar.

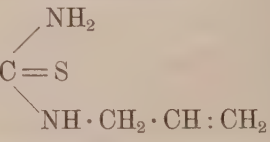
Erfassungsgrenze: 0,13 γ/ccm.

Osmiumsalze zeigen keine Reaktion.

6. N, N, N′ S-Tetramethyl-iso-Thioharnstoff (pseudo)



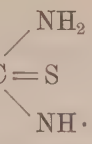
reagiert weder mit Ruthenium- noch mit Osmiumsalzen.

7. Allylthioharnstoff (Thiosinamin) 

Reagens, in konz. Salzsäure gelöst, gibt beim Kochen mit Rutheniumsalzlösungen eine schmutzig-graublaue Farbe, die bald braun wird. Mit überschüssigem Ammoniak Braunfärbung unter Zerstörung der Farbe.

Die Reaktion ist nicht empfindlich.

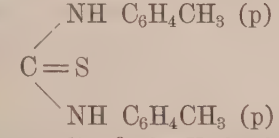
Os zeigt keine Reaktion.

8. Benzoylthioharnstoff 

Diese Verbindung löst sich nicht vollständig in konz. Salzsäure, erst bei Zugabe von etwas Eisessig erfolgt vollständige Lösung. Beim Erwärmen mit Rutheniumsalzlösung entsteht zuerst eine blauviolette Färbung, die nach kurzem Stehen grün und trübe wird. Beim Schütteln mit Äther nimmt die wäßrige Lösung einen grünblauen Ton an.

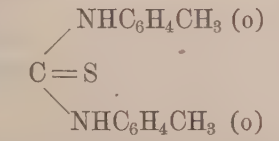
Die Reaktion ist nicht empfindlich.

Osmium zeigt keine Reaktion.

9. Di-p-Tolylthioharnstoff 

Diese Verbindung und ebenso die Ortho-Verbindung ist ebenfalls erst auf Zusatz von Eisessig in konz. Salzsäure löslich. Beim Kochen mit Rutheniumsalzlösung tritt Trübung und Blaufärbung ein. Die Blaufärbung ist leicht ausschüttelbar mit Äther.

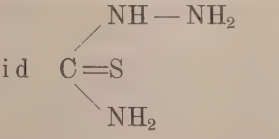
Osmium zeigt keine Reaktion.

10. Di-o-Tolylthioharnstoff 

zeigt gleiche Reaktionen wie die p-Verbindung.

Während Thioharnstoff und seine Derivate mit Rutheniumsalzen blaue, Thioharnstoff mit Osmiumsalzen rote Farblösungen gibt, zeigen die Verbindungen dieser Metalle mit Thiosemicarbazid und seinen Derivaten meist umgekehrte Färbungen. (Ev. Farbvertiefung infolge Anwesenheit schwerer Molekülgruppen.)

Einige besondere Reaktionen zeigt das Thiosemicarbazid.

11. Thiosemicarbazid 

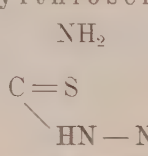
Diese Verbindung, in konz. Salzsäure gelöst, gibt beim Erwärmen mit Rutheniumsalzlösungen zuerst tiefrote Lösungen, die beim weiteren Kochen plötzlich grün werden. Die Färbungen werden durch Ammoniak im Überschuß zerstört. Läßt man die zuerst entstandene rote Lösung an der Luft stehen, so wird sie selbst bald grün.

Erfassungsgrenze: 0,14 γ/ccm.

Mit Osmiumsalzlösungen gibt Thiosemicarbazid in konz. Salzsäure keinerlei Färbung. Bei Zugabe von überschüssigem Ammoniak entstehen hellblaue Lösungen, die ausätherbar sind.

Diese wäßrige blaue Lösung verblaßt beim Stehen an der Luft nach einigen Minuten vollkommen, kommt aber beim Umschütteln wieder intensiv zum Vorschein. Dieser Vorgang läßt sich einige Male wiederholen. (Ev. Autoxydation der Lösung.) Bei Zusatz von Salzsäure zur blauen Lösung wird diese gelb, auf wiederholten Ammoniakzusatz wieder blau.

12. Monophenylthiosemicarbazid

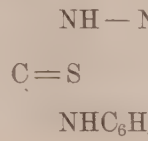


In Eisessig gelöst, gibt diese Verbindung mit Rutheniumsalzen beim Kochen intensive violette Färbung. Mit Ammoniak im Überschuß entsteht über Grün eine braune Färbung, die mit gleicher Farbe in organischen Solventien löslich ist.

Mit Osmiumsalzlösungen entsteht beim Kochen grasgrüne Färbung, bei Zusatz von Ammoniak erfolgt Abscheidung grüner Flocken, die sehr leicht löslich in Azeton und Chloroform sind. Eine nähere Prüfung dieser Flocken ergab, daß sie Os enthalten.

Interessant und von besonderer Empfindlichkeit sind die Reaktionen der folgenden drei Isomeren der Diphenylthiosemicarbazide:

13. 1,4-Diphenylthiosemicarbazid



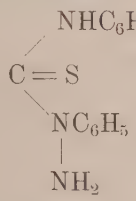
Die Eisessiglösung gibt mit Rutheniumsalzlösungen beim Kochen eine intensive violette Färbung, die bald mißfarben wird. Bei Anwesenheit von Salzsäure ist die Färbung beständig. Die violette Farbe ist ausätherbar, doch wird der Äther bald graublau.

Erfassungsgrenze: 0,025 γ/ccm.

Mit Osmiumsalzen gibt die Eisessiglösung beim Kochen zuerst eine tiefgrüne Lösung, welche bald grüne Flocken abscheidet. Dieselben sind sehr leicht löslich in Äther (ätherische Lösung zersetzt sich jedoch bald), leichter noch in Azeton oder Chloroform. Aus diesen mit Natriumsulfat getrockneten Lösungen kristallisieren bald grüne Nädelchen aus, die aber wahrscheinlich ein Gemisch der Ausgangssubstanz mit dem neuen Osmiumkomplexsalz darstellt.

Schmelzpunktdepression einer Mischschmelzprobe der reinen Ausgangsverbindung mit den grünen Kristallen betrug 8° (176°; 168°).

14. 2,4-Diphenylthiosemicarbazid[7]

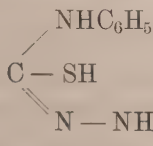


in Eisessig gelöst, gibt mit Rutheniumsalzlösungen beim Erwärmen intensiv violette Färbung, die bei Salzsäurezusatz trüb wird. Die Färbung ist in Äther mit grünbrauner Farbe löslich. Mit Ammoniak im Überschuß tritt Zersetzung ein.

Erfassungsgrenze: 0,017 γ/ccm.

Mit Osmiumsalzlösung gibt die Eisessiglösung beim Kochen zuerst eine tiefgrüne Lösung, welche bald braun wird.

15. α-Diphenylthiosemicarbazid (Schmelzpunkt 139°)

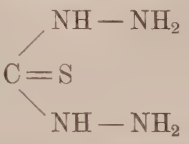


[7] Verbindungen 11 und 12 sind mir in liebenswürdiger Weise von Herrn Geh. Prof. Dr. Busch-Erlangen zur Verfügung gestellt worden, wofür ich auch an dieser Stelle bestens danke.

Die braunrote, sandige Substanz ist in Eisessig mit schwach grünlicher Farbe löslich. (Lösungen zersetzen sich nach 24 Stunden.) Beim Kochen mit Rutheniumsalzen gibt diese Lösung sehr intensive violette Färbung, welche mit Wasser mischbar und in Äther löslich ist.

Erfassungsgrenze: 0,025 γ/ccm.

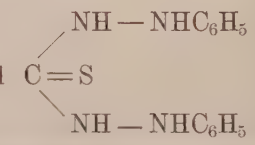
Osmiumreaktion: Mit Osmiumsalzen entsteht eine Grünfärbung, welche jedoch nicht sehr empfindlich ist.

16. Thiocarbohydrazid 

in Eisessig gelöst, gibt beim Kochen mit Rutheniumsalzlösung (bei Gegenwart von einem Tropfen Salzsäure) intensive Rotfärbung, die mit Ammoniak nicht verändert wird.

Erfassungsgrenze: 0,6 γ/ccm.

Reagens in salzsaurer Lösung zeigt mit Osmiumsalzen keinerlei Reaktion, jedoch tritt beim Versetzen mit Ammoniak im Überschuß Rosafärbung ein, die mit Salzsäure wieder verschwindet. Die Färbung ist reversibel.

17. Sym. Diphenylthiosemicarbazid 

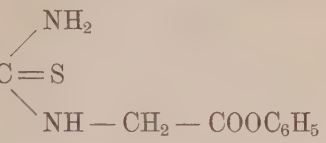
Die Lösungen wie auch die Verbindung selbst sind nur kurze Zeit haltbar.

Die Eisessiglösung gibt beim Kochen mit Rutheniumsalzlösungen intensiv violette Färbungen; diese gehen mit Ammoniak im Überschuß über Grün nach Braun und sind mit gleicher Farbe in Azeton löslich.

Mit Osmiumsalzen entsteht beim Kochen tiefgrüne Lösung, die bei Zusatz von Ammoniak zuerst kleine, kristalline, grüne Nadeln, dann grüne Flocken abscheiden, die sehr leicht löslich sind in Azeton und Chloroform.

Auch diese Verbindung konnte wegen ihrer geringen Menge nicht näher untersucht werden.

Als weitere Verbindung, die diese aktive Gruppierung enthält, wurde untersucht:

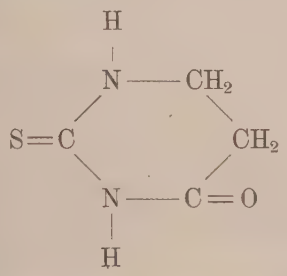
18. Phenylthiohydantoinsäure 

Reagens in konz. Salzsäure reagiert mit Rutheniumsalzen nicht, bei Zusatz von Ammoniak entsteht eine rotviolette Färbung; nicht empfindlich.

Osmiumsalze geben mit salzsaurer Lösung keine Reaktion.

Ogburn jun. erhielt beim Arbeiten mit dieser Verbindung in wäßrigem Alkohol mit Osmiumsalzen rosa Farblösungen (loc. cit.).

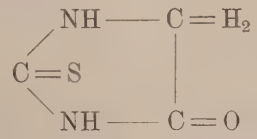
Von zyklischen Verbindungen, welche die spezifische Gruppe enthalten, wurden folgende untersucht:

19. Thiobarbitursäure 

in Eisessiglösung in Gegenwart von etwas konz. Salzsäure gibt beim Kochen mit Rutheniumsalzlösungen violette Färbung; bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak entsteht eine Blaufärbung.

Erfassungsgrenze: 0,3 γ/ccm.

Osmiumsalze zeigen keine Reaktion.

20. Thiohydantoin 

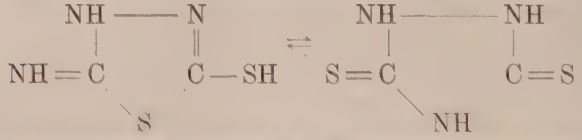
Die schwach gelbe, salzsaure Lösung wird beim Erwärmen mit Rutheniumsalzen rosarot. Bei Zugabe von Ammoniak tritt Vertiefung der Färbung ein.

Nicht empfindlich.

Os-Salze zeigen keine Reaktion.

21. Dithiourazol

(3-Thio-3 . 5-endoimino-2,3-dihydro 4,1 . 2-thiobiazol)



Diese Verbindung ist unlöslich in Eisessig; in salzsaurer Lösung zeigt sie weder mit Ruthenium- noch mit Osmiumsalzlösungen Farbreaktionen.

Erwärmt man wäßrige neutrale Rutheniumsalzlösung mit etwas festem Dithiourazol, so tritt intensive Blaufärbung auf, die mit Wasser mischbar ist und nach Zusatz von Ammoniak rosarot wird. Die farbige Verbindung ist unlöslich in Äther.

Die ammoniakalische Lösung des Reagens gibt mit Rutheniumsalzlösungen beim Erwärmen intensiv rote Lösungen.

Erfassungsgrenze: 0,8 γ/ccm.

Osmiumsalzlösungen zeigen keine Reaktionen.

Aus der Praxis der Tüpfelanalyse.

Von

Joachim Winckelmann.

Aus dem Laboratorium für mikrochemische Arbeitsmethoden Berlin-Friedenau.

(Eingelangt am 5. Oktober 1934.)

Verfasser hat vor einiger Zeit eine Methode beschrieben[1], die es gestattet, die Methoden der Tüpfelanalyse, wie sie grundlegend und umfassend von F. Feigl[2] beschrieben worden sind, auch dort noch mit Erfolg zu verwenden, wo die vorhandenen Mengen der zu untersuchenden Substanz so gering sind, daß die Benutzung von Tüpfelpapier bereits Schwierigkeiten macht.

Das Verfahren besteht darin, als Unterlage für Tüpfelreaktionen Gelatine oder Glycerin-Gelatine zu verwenden, die auf passende Objektträger aufgegossen ist. Das Reagens wird entweder der Gelatine zugesetzt oder ebenfalls als Tropfen n e b e n den Probetropfen aufgebracht. An der Diffusionsgrenze beider Tropfen bildet sich dann der charakteristische Niederschlag oder die Färbung. Die mit dieser Arbeitsmethode noch erfaßbaren Mengen sind außerordentlich klein. Von besonderem Vorteil ist es, daß das Präparat nach dem Eintrocknen der Gelatine sofort ein fertiges Dauerpräparat darstellt. Außerdem läßt sich eine große Zahl von Testen auf kleinstem Raum unterbringen. Abb. 1 (Tafel III) zeigt das Photo eines Teiles eines Objektträgers, auf dem sich im ganzen zirka 1000 Tüpfelflecken von

[1] Mikrochemie, **XII**, 119 (1932).

[2] Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft G. m. b. H., Leipzig 1931.

verschiedenen Reaktionen einer Serie von Uranlösungen als Fällung mit Ferrocyankalium befanden.

Diese Methode ist nun in jeder Richtung weiter auf ihre Brauchbarkeit geprüft worden. Hierbei haben sich einige einfache Kunstgriffe ergeben, die je nach der Art der verwendeten Substanzen und der Niederschläge zu benutzen sind.

I.

Stellt der Test eine sehr intensive Färbung in gelöster Form dar, so benutzt man zweckmäßig eine frisch hergestellte Glycerin-Gelatine, die das Reagens enthält. Die Probelösung, als winziger Tropfen aufgebracht, diffundiert relativ schnell und man erhält einen mehr oder weniger großen farbigen Fleck.

II.

Liegt eine Substanz in sehr geringer Menge vor, die gute Kristalle oder einen gefärbten Niederschlag ergibt (z. B. Silberchromat, verschiedene Ferrocyanide, kolloidale Metalle oder reduzierte Metalle und dergleichen), so hält man den Niederschlag möglichst zusammen. Dies geschieht durch Tüpfeln auf völlig aufgetrocknete Gelatine ohne Glycerin, nur mit dem Reagenzzusatz. Die Empfindlichkeit läßt sich hierdurch sehr steigern, da der Tropfen stark zusammengehalten wird und die Reaktion erfolgt, ehe er weiter in die Gelatine hineindiffundiert ist. Silber, als Chromat nachgewiesen, ergibt z. B. in Glycerin-Gelatine fast niemals Kristalle, sondern nur rote Ringe (Abb. 2, Tafel III), die zwar an und für sich ebenfalls sehr charakteristisch sind. Eine Silberlösung, getüpfelt auf trockene Chromat-Gelatine, ergibt auch noch in großen Verdünnungen gute Kristalle (Abb. 3, Tafel III).

III.

Wesentlich zur Erzielung guter Teste ist es, eine Probelösung von möglichst hoher Konzentration herzustellen; dies dürfte durch vorsichtiges Eindampfen oder auch nur durch Verdunstenlassen bei mittleren Temperaturen fast in jedem Falle möglich sein. Wohl immer lassen sich äußerst kleine Mengen auf einen Objektträger, Uhrglas oder a. m., so konzentrieren, daß sich schließlich alle Sub-

stanz auf einen kleinen Rest von vielleicht 1 mm² befindet. Auf diese Stelle läßt man nun aus einer Kapillare von zirka 0,3 bis 0,4 mm Querschnitt einen Tropfen fallen. Nach erfolgter Lösung nimmt man diesen Tropfen mit einer anderen Kapillare von zirka 0,1 bis 0,2 mm Querschnitt auf und tüpfelt damit auf die Gelatine.

IV.

Die Herstellung passender Kapillaren ist die Hauptsache für ein gutes Gelingen und soll deshalb hier etwas ausführlicher beschrieben werden.

Abb. 4.

Man zieht die Kapillaren aus einfachem Biegerohr von zirka 4 mm Querschnitt, indem man zirka 1 cm Länge erhitzt und dann außerhalb der Flamme auseinanderzieht. Das Glas soll nur so weit erhitzt werden, daß es sich leicht zieht, aber möglichst schnell erstarrt. Man hat die Temperatur richtig getroffen, wenn man beim Ausziehen noch einen kleinen Widerstand verspürt. Man zieht ganz ruhig und nicht zu schnell. Richtig gezogene Kapillaren erstarren so schnell, daß sie sich nicht durchbiegen, auch wenn man in waagrechter und nicht in vertikaler Richtung zieht. Das Rohr wird wie folgt aufgeteilt (Abb. 4). A und B werden verworfen. Die Teile C und D sind am besten verwendbar, die Länge des dicken Teiles soll ungefähr 1 bis 2 cm betragen. Der kapillare Teil bekommt eine Länge von zirka 10 cm. Der Teil E fällt je nach der Stärke des Erhitzens und der Schnelligkeit des Ausziehens verschieden lang aus. Auch aus ihm lassen sich noch brauchbare Kapillaren verschiedener Länge schneiden. C und D lassen sich gut reinigen, weil man leicht mit dem Mund Waschflüssigkeit in ihnen aufsaugen und wieder ausblasen kann, ohne befürchten zu müssen, etwas in den Mund zu bekommen. Es lohnt sich aber nur, derartige Kapillaren lange aufzubewahren, wenn sie gerade einen günstigen Durchmesser bekommen haben. Vor dem Abbrechen werden die Kapillaren gut mit einer scharfen, nassen Feile angefeilt. Es ist wichtig, daß sie nach dem

Abbrechen ganz senkrecht abgeschnitten sind und keine Splitterchen hervortreten. Diese müßten dann vorsichtig durch Reiben der Kapillare auf der Feile oder Sandpapier beseitigt werden. Nur mit einwandfreien Kapillaren erhält man auf Gelatine oder Glas immer gleichmäßig runde, gleich große Tropfen.

Das Aufsetzen auf die Gelatine muß möglichst senkrecht geschehen und ohne Ausüben eines besonderen Druckes. Man hebt sofort wieder ab; es entstehen dann ganz gleichmäßige Tropfen. Nach beendeter Reaktion läßt man das Präparat auftrocknen und kann dann, falls es erwünscht ist, die überschüssigen Reagenzien durch Einlegen des ganzen Objektträgers in Wasser sehr schnell auswaschen. Die Kapillaren hebt man in einem mit Wasser gefüllten Spitz- oder Reagenzglas auf.

V.

Es ist möglich, sich über die Größe der Kapillaren und damit auch über die ablaufenden Tropfen und deren Inhalt zu orientieren. Hierdurch läßt sich dann die Menge der im Tropfen enthaltenen gesuchten Substanz bestimmen. Nach dem Gesetz über die Oberflächenspannung ist

$$g = \frac{r \cdot h \cdot s}{2}$$

Hierin ist:

r = innerer Radius der Kapillare in mm,

h = Steighöhe der Flüssigkeit in mm,

s = spezifisches Gewicht (hier angenommen für Wasser mit hinreichender Genauigkeit = 1),

g = Oberflächenspannung (hier angenommen mit hinreichender Genauigkeit = 7,5 mg/mm).

Hieraus ergibt sich:

$$r = \frac{2\,g}{h \cdot s} = \frac{15}{h}$$

Dann ist der Inhalt der Wassersäule gleich

$$r^2 \pi h = \frac{15^2 \cdot \pi \cdot h}{h^2} = \frac{15^2 \cdot \pi}{h} = \frac{706{,}86}{h}$$

Um den Inhalt aller Kapillaren auszumessen, braucht man also nur 706,86 durch die empirisch ermittelte Steighöhe zu dividieren.

Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe von Kapillaren in reines Wasser getaucht, langsam herausgezogen und der Wasserfaden gemessen.

Versuch Nr.	1	2	3	4	5
Durchschnittl. Länge mehrerer Füllungen	68	46	56	62	106 mm
Inhalt des Wasserfadens in cmm^3	13,95	15,36	12,62	11,40	6,66

Aus jeder Kapillare wurden nun mehrfach 100 Tropfen durch Tüpfeln auf eine trockene Gelatine entnommen, ohne wieder neu aufzusaugen. Die Abnahme des Fadens wurde gemessen. Sie betrug im Mittel für 100 Tropfen

Nr.	1	2	3	4	5
mm Länge	9	20	23	16	15

Hieraus berechnet sich der Inhalt von 100 Tropfen

Ganze Steighöhe = Länge von 100 Tropfen					
cmm^3			x		
Nr.	1	2	3	4	5
100 Tropfen	1,85	6,6	5,18	2,9	0,94 cmm^3

oder bei Gegenüberstellung der Fadenlänge ergibt sich für den Inhalt eines Tropfens (abgerundet):

Nr. 1	68 mm	Fadenlänge	= 0,02 cmm^3	pro	Tropfen
Nr. 2	46 „	„	= 0,07 „	„	„
Nr. 3	56 „	„	= 0,05 „	„	„
Nr. 4	62 „	„	= 0,03 „	„	„
Nr. 5	106 „	„	= 0,01 „	„	„

Bei verschiedenem Prozentgehalt an Substanz ergeben sich dann folgende Größenordnungen:

Lösung	für 0,01 cmm^3 (Kapillare Nr. 5 als Beispiel)
1,0%	$= 1 \cdot 10^{-7}$ g Substanz
0,1%	$= 1 \cdot 10^{-8}$ „ „
0,01%	$= 1 \cdot 10^{-9}$ „ „
0,001%	$= 1 \cdot 10^{-10}$ „ „

Wie zahlreiche Versuche ergeben, erhält man beim Betüpfeln von Gelatine-Reagenzplatten mit Lösungen von 0,01% bei fast allen

Versuchen noch deutliche Färbungen auch mit den feinsten Kapillaren. Sehr praktisch ist hierbei, daß man aus der Länge des aufgesaugten Fadens sofort Schlüsse auf den Inhalt der Tropfen schließen kann und weiß, in welchen Größenordnungen man arbeitet. Dies gilt sowohl für das Lösen der Substanz wie für das Tüpfeln. Einmal mißt man die Länge des eingesaugten Fadens, das andere Mal den Rest des Fadens nach dem Tüpfeln.

Weder mit Platinösen oder Häkchen, feinen Glasspitzen, Drähten oder dergleichen lassen sich so gleichmäßige Tropfen herstellen wie mit diesen Kapillaren. Aus freier Hand lassen sich, wo es nötig erscheint, Hunderte von Tropfen ohne Pause hintereinander mühelos aufsetzen; die sofort mögliche Beobachtung zeigt das Resultat und das nach kuzer Zeit aufgetrocknete Präparat ist bereits ein fertiges Dauerpräparat.

VI.

Es schadet nichts, wenn das Reagens in der Gelatine beim Eintrocknen derselben teilweise auskristallisiert, da man es, wie oben beschrieben, nach erfolgter Reaktion bequem auswaschen kann. In den meisten Fällen wird sich dies aber erübrigen. Im allgemeinen soll man aber soviel Reagens nehmen, daß keine dicken Kristalle entstehen. Viele Stoffe ergeben überhaupt keine Kristalle beim Austrocknen der Gelatine bei richtiger Verdünnung, so z. B. Kaliumbichromat, Pikrinsäure, Farbstoffe u. a. m.

Für einen Objektträger von 75×40 cm braucht man, um ihn, abgesehen von einem kleinen allseitigen Rande, voll auszustreichen, zirka 10 Tropfen Gelatine, 10%ig, und einen Tropfen Reagens, abgetropft aus den üblichen Tropfpipetten mit Gummikappe. Die günstigsten Verhältnisse muß man für jedes Reagens ausprobieren. Von starken Farblösungen (z. B. Morin, Alizarin, Titangelb u. a.) braucht man z. B. viel weniger.

Durch eine weitere Verfeinerung der Kapillaren über eine Steighöhe von 100 bis 120 mm hinaus werden die praktisch erreichbaren Resultate nicht mehr viel verbessert, so daß hier also ungefähr die Grenze des Erreichbaren liegt.

VII.

Die Verdünnung der Lösung war bisher im Grenzfalle mit 0,01% angenommen worden. Bei noch stärkeren Verdünnungen von 0,001 und 0,0001% werden gute Resultate nur noch erreicht, wenn das Reaktionsprodukt sehr wenig löslich oder stark gefärbt ist. Hier könnte voraussichtlich in manchen Fällen der Weg der physikalischen Entwicklung beschritten werden. Derartige Methoden sind bereits beschrieben worden[3]. Das Prinzip der physikalischen Entwicklung besteht darin, die gesuchte Substanz als chemisch unfaßbar kleine Keime niederzuschlagen und diese durch Anlagerung anderer Substanzen so zu vergrößern, daß eine mikroskopische oder makroskopische Erfassung möglich wird. So werden z. B. Spuren von Metallen, aber auch organische Farbstoffe niedergeschlagen und durch Anlagerung von Silber, Blei, Kupfer usw. an die Kerne bis zur Sichtbarkeit vergrößert. Das Verfahren ähnelt der Entwicklung eines photographischen Negativs. Es gibt auch Entwicklungsverfahren o h n e Gallerten[4].

Auf diesem Wege, der die Fortsetzung dieser Arbeit sein wird, müßte es möglich sein, die Empfindlichkeit von Tüpfelreaktionen auf Gelatineunterlagen bedeutend zu steigern, da schließlich schon wenige Keime bei entsprechender Entwicklung und damit Vergrößerung ausreichen würden, um bestimmte Stoffe zu identifizieren.

Das Aufbringen der Keime auf die Gelatine braucht im übrigen nicht immer auf einem Lösungs- oder Reduktionsprozesse zu beruhen. Es wäre auch möglich, auf dem Wege der Mikrosublimation derartige Keime auf die Schicht aufzubringen. Auch diese Keime können so fein sein, daß sie erst durch physikalische Entwicklung vergrößert werden müssen, um dann auf dem Wege der Mikrotüpfelanalyse identifiziert zu werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, daß in vielen Fällen neben Glycerin-Gelatine oder überhaupt erstarrter Gelatine auch aufgetrocknete Schichten besonders gute Dienste bei der Mikrotüpfelanalyse zeigen.

2. Allen anderen Methoden, kleine Mikrotropfen schnell, gleich-

[3] G. Kögel, Mikrochemie, **X**, 452 (1932).

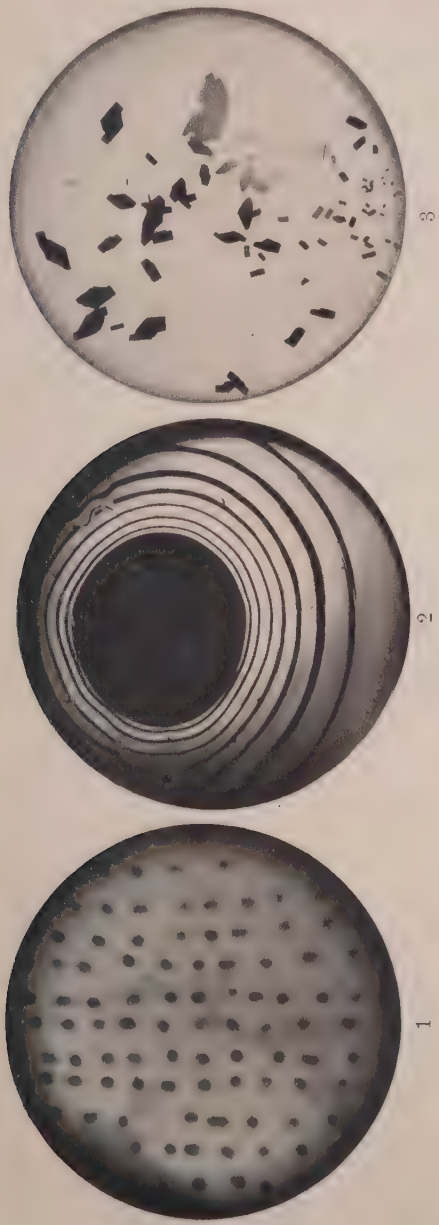
[4] Vgl. Velculesco, Ztschr. analyt. Chem., **90**, 111 (1932).

mäßig und in beliebiger Anzahl zu erzeugen, ist die Kapillare überlegen.

3. Bei Verwendung solcher Kapillaren lassen sich die Mengen der verbrauchten Reagenzien und damit die Größenordnung der gesuchten Substanz leicht annähernd feststellen und berechnen.

4. Es wird auf die Möglichkeit verwiesen, Tüpfelreaktionen auf Gelatineunterlagen durch Zuhilfenahme physikalischer Entwicklungsmethoden zu verfeinern.

Joachim Winckelmann. Aus der Praxis der Tüpfelanalyse.



Verlag **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

Mikroanalytische Studien über künstliche Süssstoffe.

I. SACCHARIN.

Vl. Staněk und P. Pavlas.

Aus dem Forschungsinstitut der tschechoslowakischen Zuckerindustrie in Prag.

(Eingelangt am 8. Oktober 1934.)

I. Beschleunigte Methode zum Nachweis von Saccharin in Getränken[1].

Wir haben an anderer Stelle[2] einen bequemen Saccharinnachweis beschrieben, der darin besteht, aus der sauren Probelösung das Saccharin in eine Ätherschichte diffundieren zu lassen, in der an einem mit Magnesia imprägnierten Papierstück das Saccharin angereichert und hernach durch Geschmacksprüfung erkennbar wird.

Diese Methode hat sich sehr gut bewährt, erfordert aber einen Zeitaufwand von 18 bis 24 Stunden, da die Diffusion in den ruhigen Schichten verhältnismäßig langsam vor sich geht und in 24 Stunden aus einer 1 mg in 100 ccm enthaltenden Lösung nur ungefähr ⅓ mg Saccharin in das Magnesiapapier übergeht, was allerdings zur Durchführung der Geschmacksprüfung vollständig genügt.

Soll das Versuchsergebnis schneller erzielt werden oder ein objektiver Saccharinnachweis auf chemischem Wege durchgeführt werden, dann muß das Saccharin durch mehrmaliges Ausschütteln mit einem geeigneten Lösungsmittel (Äther oder einem Gemisch von Äther und Petroläther) entzogen und der Rückstand nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels geprüft werden; bei stark emul-

[1] Übersetzung des am 12. September 1934 vorgelegten und in „Listy Cukrovarnické", **53**, 33 (1934/35), veröffentlichten Originalberichtes. — Besorgt von Ing. K. Roth.

[2] Ztschr. f. d. Zuckerind. d. tschech. Rep., **58**, 313 (1933/34).

gierenden Lösungen, z. B. bei Bier, stößt dieses Verfahren auf große Schwierigkeiten und ist zudem zeitraubend.

Es ist nun gelungen, die angeführten Nachteile durch Diffusion unter Rührung zu umgehen, wodurch der Übergang des Saccharins in den Äther und aus diesem in das Magnesiapapier so weit beschleunigt wird, daß das Verfahren, wie weiter unten gezeigt wird, auch zu quantitativen Zwecken angewendet werden kann.

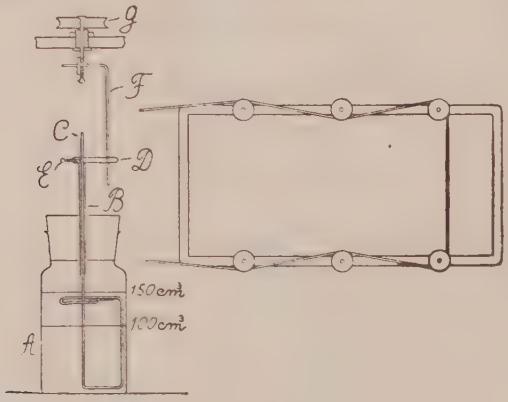


Abb. 1.

Der zu diesem Zwecke zusammengestellte Apparat (Abb. 1) besteht aus einer weithalsigen Flasche A von zirka 200 ccm Inhalt, mit 100- und 150-ccm-Marken; die Flasche ist durch einen mit Kalziumchloridlösung getränkten Korkstöpsel, in welchem sich ein dünnes, an beiden Enden glatt abgeschmolzenes Glasröhrchen B befindet, verschlossen. In letzterem steht ein ungefähr 1 mm starker Draht C aus gegen verdünnte Schwefelsäure widerstandsfähigem Metall[3]. Der Draht reicht bis zum Boden des Gefäßes und ist, wie aus der Abb. 1 ersichtlich, dreimal rechteckig gebogen. Der obere waagerechte Schenkel ist am Ende zu einer derart eingebogenen flachen Spirale gedreht, daß zwischen dieser und dem waagerechten Schenkel ein ungefähr 20×20 mm großes Stück Magnesiapapier gebracht werden kann. Dieser waagerechte Schenkel reicht bis zum

[3] Wir verwenden die Legierung „Anticorro AKV" der Poldihütte. Man kann auch Monel oder Silber benützen. Kupfer wird ziemlich rasch angegriffen.

oberen Drittel des Ätherraumes. Das obere, aus dem Fläschchen oberhalb des Korkes herausragende Ende des Drahtes trägt einen kurzen, mit Schraube E befestigten Messingstab D. An den Stab D stützt sich ein starker Draht F, welcher an der Achse der Rolle G befestigt ist, die von einer Schnur aus entsprechend dimensionierter Riemenscheibe betrieben wird. Damit keine Emulgierung des Äthers mit der wäßrigen Schichte eintritt, darf die Geschwindigkeit der Rolle 50 bis 80 Umdrehungen in 1 Minute nicht überschreiten[4].

Für Massenanalysen ist es zweckmäßig, auf einem gemeinsamen Ständer 6 bis 10 Rührwerke anzubringen und dieselben mit einer Schnur zu betreiben, wie aus den Details ersichtlich ist.

Mit dem auf diese Weise zusammengestellten Apparat wurden vorerst Versuche angestellt, um festzustellen, welche Zeit notwendig ist, um aus verschieden konzentrierten Lösungen solche Mengen Saccharin auf das Magnesiapapier zu bringen, die durch die Geschmacksprobe erkennbar sind. Es wurde eine Lösung von 0,25 bis 1 mg freiem Saccharin in 100 ccm Bier verwendet, mit 50 ccm Äther überschichtet und bei einer Tourenzahl von 80 pro Minute gerührt. Das verwendete Papier enthielt 20% MgO.

Die Geschmacksprüfung wurde nach dem Trocknen des Papiers, welches mit einer Münze derart bedeckt war, daß die Ecken des Quadrates frei blieben, durchgeführt. Der Kostprobe wurden nur die Ecken des Papiers unterworfen. Die Befunde sind in der Tabelle I zusammengestellt. Die Zahl der Kreuze zeigt die Intensität des süßen Geschmackes an.

Tabelle I.

Saccharinkonzentration im Bier	Dauer des Rührens			
	¼ Stunde	½ Stunde	¾ Stunden	1 Stunde
100 ccm Dunkelbier mit 0,25 mg Saccharin	—	—	—	+
100 ccm Dunkelbier mit 0,5 mg Saccharin	—	+	++	++
100 ccm Dunkelbier mit 1,0 mg Saccharin	+	++	+++	+++

[4] Wir verwenden zweckmäßig einen kleinen Elektromotor „Saja", welcher zum Pressen von Luft in Aquarien dient und 100 Umdrehungen in einer Minute macht. Er genügt für 10 Rührwerke.

Wie ersichtlich genügt bei einer Saccharinkonzentration von 0,001% schon eine Viertelstunde dauerndes Rühren, um auf dem Magnesiapapier nachweisbare Saccharinmengen anzureichern. Nach 1 Stunde kann man schon ¼ mg Saccharin in 100 ccm Lösung finden, demnach die gleichen Mengen wie nach unserer früher beschriebenen Methode der Diffusion in der Ruhe. Die Empfindlichkeit der Methode kann selbstverständlich durch vorheriges Einengen der Probelösung erhöht werden.

II. Quantitative Saccharinbestimmung.

Der Umstand, daß die Extraktion von Saccharin bedeutend beschleunigt werden kann, ermöglicht die Anwendung dieser Methode zur quantitativen Bestimmung. Die Bestimmung von Saccharin erfolgt am besten nach der FAHLBERG'schen Methode[5], die auf der leichten Hydrolyse von Saccharin mittels Säure, z. B. Schwefelsäure in Ammonsulfat und ortho-Sulfobenzoesäure, beruht. Das Ammoniak wird durch Lauge frei gemacht und mittels der üblichen Destillationsmethode bestimmt. Wir konnten dieses Verfahren für mikroanalytische Zwecke ausbauen und gehen hierzu folgendermaßen vor:

Saccharin wird am Rückflußkühler 2 Stunden mit etwa 20%iger Schwefelsäure hydrolysiert. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit vorsichtig mit 30%iger Natronlauge neutralisiert[6], mit überschüssiger Lauge versetzt und der 150-bis-200-ccm-Kolben mit einem Übersteigrohr für die Destillation des Ammoniaks verschlossen und stark geschüttelt, um Spuren von aus der Lauge frei gewordenem und oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche gebliebenem CO_2 zu absorbieren.

Man verwendet vorteilhaft einen Apparat mit normalem Schliff,

[5] Chem.-Ztg., **43**, 537 (1919).

[6] Die Lauge darf nicht viel Karbonat enthalten. Sämtliche Reagenzien sowie das Magnesiapapier werden durch einen Blindversuch auf die Abwesenheit von Spuren von Ammoniak geprüft und wird eine Korrektion eingeführt. Ein eventuell beobachteter unscharfer Umschlag bei der Titration bedeutet, daß bei der Destillation ein Teil des in Lauge nicht absorbierten Kohlendioxyds in das Destillat überging, was einen Fehler im Hundertstel mg N verursachen kann. In diesem Falle wird die schon titrierte Flüssigkeit abermals mit Lauge destilliert und nochmals titriert.

da vielfach Kautschukstöpsel durch die Wirkung der Lauge alkalische Produkte abspalten. Das Übersteigrohr A ist mit einem Stahlkühler[7] oder besser mit einem Kühler aus nicht rostendem Stahl B verbunden. Das Rohr ist zweimal im rechten Winkel gebogen, die lichte Weite beträgt 4 mm, der kühlende Teil ist zirka 20 cm lang.

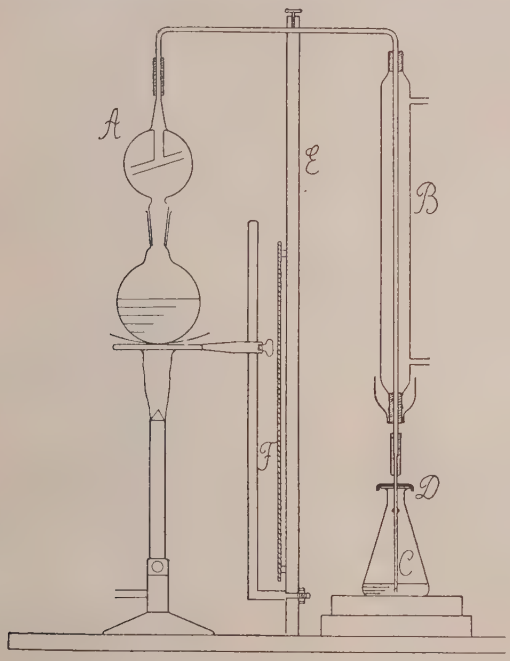


Abb. 2.

Der Anschluß an das Übersteigrohr ist durch ein Stück Kautschukrohr derart durchgeführt, daß das Glas mit dem Metall in Berührung steht; das andere Ausflußende des Kühlers ist an eine dünne Kapillare C aus resistentem Glas in derselben Weise angeschlossen. Beim Beginn der Destillation ist das Ende dieser Kapillare in das in dem mit zwei Klötzchen unterlegten Kolben befindliche Wasser (zirka 15 ccm auf Methylrot vorher neutralisiertes Wasser) getaucht. Der Kolben ist während der Destillation mit einer mit einem

[7] Siehe „Mikroanalytische Stickstoffbestimmung", V. Staněk, Ztschr. f. d. Zuckerind. d. tschech. Rep., **45**, 323, 335, 347 (1920/21).

Bleiring beschwerten Kautschukplatte D bedeckt; die Kapillare ist dicht durch die Platte und den Ring geführt. Der Apparat ist am Ständer E befestigt, eine Eternitplatte F schützt die Vorlage vor der Wärme des Brenners. Gegen Ende der Destillation wird die Vorlage um einige Zentimeter niedriger gestellt, damit das Destillat in die Vorlage tropft. Erwartet man mehr Ammoniak als 2 bis 3 mg, werden in die Vorlage einige Kubikzentimeter (ungenügende Menge) n/70-Säure abgemessen, ansonsten kann in Wasser destilliert werden, da die geringe Tension so stark verdünnten Ammoniaks keine Verluste verursacht. Nach dem Abdestillieren ungefähr eines Drittels bis der Hälfte der Flüssigkeit[8] wird direkt mit n/70-Säure[9] titriert, wobei man Methylrot als Indikator verwendet. Dieser Vorgang hat den Vorteil, daß das Zurücktitrieren mit Lauge und die dadurch bedingten Fehler entfallen.

1 ccm n/70-Säure entspricht: 0,2 mg Stickstoff,
2,616 mg freies Saccharin,
3,445 mg Natriumsalz mit 2 Mol. Kristallwasser,
2,93 mg wasserfreies Salz.

Um die Geschwindigkeit festzustellen, mit welcher beim Rühren das Saccharin aus der wässerigen Lösung bei verschiedenen Konzentrationen in das Magnesiapapier wandert, haben wir folgende Versuche angestellt: Eine Lösung von 1 bis 5 mg Saccharin in 100 ccm Bier wurde mit 2 ccm Schwefelsäure angesäuert und durch Rühren im beschriebenen Apparat extrahiert. Das Saccharin wurde vom 80% MgO enthaltenden Papier[10] absorbiert. Es wurde stets 11 Stunden gerührt, worauf das Papier herausgenommen und ersetzt wurde. Das Saccharin wurde im Papier, wie oben angegeben,

[8] Das Stoßen wird nach Pick durch Zugabe einer Spur von Holzkohle verhindert. Ztschr. f. d. Zuckerind. d. tschech. Rep., **50**, 141 (1925/26).

[9] Der Titer der Säure wird am besten mittels reinen, sublimierten Salmiaks oder direkt mit reinstem Saccharin bestimmt.

[10] Herstellung: 20 g Filterpapierabschnitte werden mit ½ Liter 5%iger Natronlauge übergossen, noch 1 Stunde zu einem gleichmäßigen Brei geschüttelt, mit 80 g mit 300 ccm Wasser verriebener Magnesia verrührt, mit Lackmus gefärbt und am Tuchfilter, auf welches man soviel Brei gießt, daß ein zirka 2 mm starkes Papier entsteht, abgesaugt. Dieses wird gut gewaschen, getrocknet und in 20 × 20 mm große Quadrate zerschnitten.

bestimmt. Die Resultate der Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II.

mg Saccharin in 100 ccm Bier	Das Magnesiapapier extrahiert mg Saccharin nach 11 Stunden	nach weiteren 11 Stunden	nach weiteren 11 Stunden	Extrahierte Saccharinmengen in mg nach 33 Stunden
1,0	0,99	—	—	0,99
1,0	1,08	—	—	1,08
2,0	1,85	0,17	—	2,02
3,0	1,78	1,15	0,15	2,98
4,0	3,37	0,40	0,19	3,96
5,0	3,08	1,24	0,65	4,97

Kleine Saccharinmengen — etwa 1 mg in 100 ccm — kann man bereits in 11 Stunden vollständig extrahieren. Größere Saccharinmengen erfordern naturgemäß eine längere Extraktion; eine 33 Stunden dauernde Extraktion genügt für 5 mg Saccharin in 100 ccm, welche Menge in Getränken nur ganz selten vorkommt.

Es ist noch zu bemerken, daß sich die Anwesenheit größerer Mengen in Äther löslicher Säuren (z. B. Milchsäure in manchen Limonaden) durch das Rotwerden des blau gefärbten Magnesiapapiers bemerkbar macht. In solchen Fällen muß ein weiteres Papier zugegeben werden, eventuell verwendet man schon von vornherein mehrere Papiere, da die Resultate sonst allzu niedrig ausfallen würden.

Eine weitere Fehlerquelle könnte die Anwesenheit anderer in Äther löslicher, durch Magnesiapapier absorbierbarer und durch Hydrolyse Ammoniak abspaltender Stoffe bilden. Dieser Umstand muß durch einen Blindversuch mit demselben verläßlich saccharinfreien Material festgestellt werden. Wir haben gefunden, daß z. B. Limonaden einen solchen Fehler nicht aufweisen, bei Bieren, insbesondere bei Schwarzbieren, haben wir dagegen eine Korrektion von durchschnittlich 0,012 mg N pro 100 ccm (von 0,011 bis 0,014 mg) festgestellt. Mit diesem Fehler sind allerdings alle Extraktionsmethoden behaftet.

In Tabelle III befindet sich die Übersicht der Saccharinbestimmung von Bieren, denen eine abgewogene Menge Saccharin zugesetzt wurde. Es wurden verschiedene Biersorten verwendet und das

Resultat wurde durch Abzug von 0.012 mg Stickstoff pro 100 ccm Bier korrigiert.

Tabelle III.

% Saccharin	Dauer des Rührens in Stunden	Gefunden % Saccharin	Fehler %
0.001	32	0,00108	+ 0,00008
0.001	32	0,00108	+ 0,00008
0.001	33	0,00099	— 0,00001
0,002	33	0,00208	+ 0,00008
0.002	32	0.00202	+ 0,00002
0,002	32	0,00197	— 0,00003
0,002	32	0,00199	— 0,00001
0.003	32	0,00307	+ 0,00007
0.003	33	0,00302	+ 0,00002
0.004	32	0,00396	— 0,00004
0.004	33	0,00388	— 0,00012
0,004	33	0,00391	— 0,00009
0.005	32	0,00498	— 0,00002
0.005	33	0,00490	— 0,00010

Die in Tabelle III enthaltenen Ergebnisse sind genügend genau. Die soeben beschriebene Methode ist zwar nicht expeditiv — sie dauert 30 Stunden — und sie ist nicht verwendbar, wenn das Ergebnis rasch bekannt werden soll, sie eignet sich aber für Massenanalysen, da mit einem Motor gleichzeitig mehrere Muster gerührt werden können[*]. Ferner erfordert die Analyse nur wenig „aktive Zeit" des Chemikers, da der Apparat ohne Wartung arbeitet. Gegenüber der Ausschüttelungsmethode ist die gegenwärtige Methode dadurch ausgezeichnet, daß die lästige Emulsionsbildung, die insbesondere bei manchen Schwarzbieren oder Süßholzextrakt enthaltenden Getränken eintritt, entfällt.

III. Qualitative Saccharinbestimmung auf chemischem Wege.

Wenngleich die Geschmacksprüfung bei einiger Übung ganz eindeutig und empfindlicher als die chemische Untersuchung ist, so ist

[*] Wir verwenden Vorrichtungen für 6 Gefäße, man kann aber leicht auch solche für 10 oder 20 Gefäße verwenden.

dieselbe trotzdem als subjektiv zu betrachten, und es ist bisweilen erwünscht, auch einen objektiv-chemischen Beweis zu erbringen.

Die empfindlichste Reaktion auf Saccharin stammt von C. SCHMIDT[12]; sie besteht darin, Saccharin durch die Kalischmelze in Alkalisalicylat überzuführen, das sich durch Eisen(III)chlorid an einer Violettfärbung erkennen läßt. Voraussetzung für die Verwendbarkeit dieses Nachweises ist natürlich die Abwesenheit von Salicylsäure und deren Derivaten. Es ist allerdings möglich, die Salicylsäure durch Überführung in Bromphenol, das auch nach dem Schmelzen mit Natron mit Eisenchlorid keine Reaktion gibt, zu entfernen. Aber schon Acetylsalicylsäure (Aspirin) kann auf diese Weise nicht beseitigt werden und die Anwesenheit der letzteren im Lebensmittel, dem sie als Konserviermittel zugesetzt worden sein kann, könnte Saccharin vortäuschen.

Wir haben die SCHMIDT'sche Methode für unsere Zwecke wie folgt verwendet:

Das Magnesiapapier, welches entweder im Ruhezustande oder besser — bei Bewegung aus der Ätherschichte Saccharin aufgenommen hat (eventuell den Rest nach der Geschmacksprobe), wird am Uhrglas mit einer Lösung von Magnesiumpermanganat[13] befeuchtet, mit einem Glasstab zerknetet und am Wasserbad stehengelassen.

Es wird soviel Permanganat zugesetzt, daß die rote Farbe mindestens 1 Minute bestehen bleibt. Dann wird am Wasserbade getrocknet, mit Alkohol befeuchtet und abermals getrocknet. Dadurch wird sowohl das gegebenenfalls vorhandene Glycyrhizin wie auch die Salicyl- oder Acetylsalicylsäure vollkommen zerstört. Der getrocknete braune Rest wird eventuell wiederholt der Geschmacksprüfung unterworfen, und wenn diese positiv ist, wird die verriebene Masse mit wenig Wasser, am besten auf einem kleinen WITT'schen Plättchen, ausgelaugt, und das Filtrat wird in einer kleinen Nickel- oder Silberschale aufgefangen und zur Trockne eingedampft. Zum Rest gibt man zirka 1 g eines Gemisches gleicher Teile Kalium- und Natriumhydroxyd und erhitzt 10 bis 15 Minuten (längeres Erhitzen ist schädlich!) auf 220 bis 230° C, und zwar entweder im

[12] Pharmaz. Zentralhalle, **28**, 466 (1887).

[13] Herstellung: 1,5 g käufliches $Ca(MnO_4)_2 . 5\,H_2O$ wird in 15 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 1 g $MgSO_4 . 7\,H_2O$ in 10 ccm Wasser versetzt. Nach 2 Stunden wird der ausgeschiedene Gips abfiltriert.

Paraffinbad oder, bequemer, im MEYER'schen Trockenschrank, der mit technischem Chinolin gefüllt ist, aus welchem die niedriger siedenden Anteile derart abdestilliert werden, daß die Temperatur der Dämpfe zirka 230° C beträgt. Die Schmelze wird in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert und mit Äther (zweimal 2 bis 3 ccm) ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird filtriert, abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, mit verdünnter Lauge neutralisiert (Lackmuspapier) und mit einem Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung (0,5%ig) versetzt. Die Anwesenheit von aus Saccharin entstandener Salicylsäure ruft eine sehr intensive Violettfärbung hervor. Das hier beschriebene Verfahren kann vereinfacht werden, wenn keine Salicylsäure oder Acetylsalicylsäure vorliegt. In diesem Falle wird das Papier direkt (ohne Permanganatbehandlung und Extraktion) mit Alkalihydroxyd verschmolzen und die Schmelze, wie oben beschrieben, verarbeitet.

Die Empfindlichkeit der Reaktion und die Möglichkeit der Eliminierung von Salicyl- und Acetylsalicylsäure geht aus Tabelle IV hervor, in welcher Versuche mit Papieren angeführt sind, auf wel-

Tabelle IV.

mg Saccharin	mg Salicylsäure	mg Acetylsalicylsäure	Reaktion	Bemerkung
1,0	—	—	++++	manganiert
0,5	—	—	+++	
0,25	—	—	+	
0,1	—	—	—	
—	1,0	—	—	manganiert
—	0,5	—	—	
1,0	1,0	—	++++	manganiert
0,5	0,5	—	+++	
0,25	0,5	—	+	
0,1	0,5	—	—	
—	—	1,0	—	manganiert
—	—	0,5	—	
—	1,0	—	+++++	nicht manganiert
—	0,5	—	++++	
—	—	1,0	+++++	
—	—	0,5	++++	

che eine Saccharinlösung bekannter Konzentration, eventuell auch Lösungen von Natriumsalicylat oder Aspirin, pipettiert wurden. Die Intensität der Reaktion ist durch die Zahl der Kreuze angedeutet.

Man sieht, daß die untere Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion zirka ¼ mg beträgt. Einige mit Bier, dem Saccharin zugesetzt wurde, durchgeführte Versuche ergaben, daß bei Mengen von ½ bis 1 mg in 100 ccm Bier Magnesiapapier auch bei unserer ursprünglichen Methode der zirka 48 Stunden dauernden Diffusion in Ruhe verwendet werden kann. Es ist aber sicherer, wenn man durch die neue Rührmethode größere Auslaugung des Saccharins erzielt. Zur qualitativen Saccharinbestimmung genügt jedoch ein 4 bis 5 Stunden dauerndes Rühren, z. B. für eine Menge von ½ mg in 100 ccm. Die Resultate und die Intensität der Reaktion zeigt die Tabelle V.

Tabelle V.

Saccharinmenge in 100 ccm Bier mg	Extraktionsdauer in der Ruhe in Stunden	Extraktionsdauer beim Rühren in Stunden	Reaktion
1,0	—	2	+++
0,5	—	4	++
1,0	24	—	++
0,5	24	—	+
1,0	48	—	+++
0,5	48	—	++

Schließlich führen wir noch eine weitere empfindliche Reaktion auf Saccharin an, die auf der Bildung von unlöslichem Bromphenol begründet ist. Diese Reaktion wird wie folgt durchgeführt: Man geht in derselben Weise vor wie bei der Reaktion mit Eisenchlorid; der Salicylsäure enthaltende ätherische Extrakt wird jedoch in einer kleinen Glasschale verdampft, mit einigen Tropfen Wasser aufgenommen und auf diese Lösung Bromdämpfe einwirken gelassen, bis die Flüssigkeit vom absorbierten Brom schwach gelb gefärbt wird. — Die Anwesenheit von aus Saccharin gebildeter Salicylsäure erkennt man bei Spuren (Zehntelmilligramm) durch eine milchige Trübung, bei größerer Menge beobachtet man unter dem Mikroskop feine Nadeln von Bromphenol.

Zusammenfassung.

1. Eine von uns früher beschriebene Methode zur Erkennung von Saccharin in Getränken, die auf der Diffusion des Saccharins aus der zu untersuchenden Flüssigkeit durch eine Ätherschichte in mit Magnesia imprägniertem Papier beruht, wurde derart abgeändert, daß die Geschwindigkeit der Diffusion des Saccharins durch Rühren der wässerigen und ätherischen Schichte vielfach erhöht wurde. Hierdurch wurde eine größere Expeditivität der Methode erreicht, die es nunmehr ermöglicht, durch Geschmacksprüfung Saccharin in Konzentrationen von 0,00025 bis 0,001% in 1 bis 3 Stunden zu erkennen.

2. Die FAHLBERG'sche Methode zur quantitativen Saccharinbestimmung durch Hydrolyse und Bestimmung des abgespaltenen Ammoniaks wurde mit unserer Diffusionsmethode kombiniert und dadurch eine neue quantitative mikrochemische Saccharinbestimmung gewonnen. Die Methode wurde bei der Bestimmung des Saccharingehaltes von Bieren erprobt.

3. Der qualitative Saccharinnachweis von SCHMIDT, welcher auf der Bildung von Alkalisalicylat durch Schmelzen von Saccharin mit Kali beruht, wurde mit unserem Diffusionsverfahren kombiniert. Auf diese Weise läßt sich z. B. in Bieren der Nachweis von Saccharin noch bei einer Konzentration von 0,0003% durchführen.

4. Es wurde eine empfindliche qualitative Reaktion auf Salicylsäure beschrieben, welche auf der Fällung von Bromphenol durch Bromdämpfe begründet ist.

5. Es wurde festgestellt, daß eine Beeinträchtigung des Saccharinnachweises durch gleichzeitig anwesende Salicyl- und Acetylsalicylsäure behebbar ist, da die genannten Verbindungen durch Erhitzen mit Magnesiumpermanganat mit Sicherheit eliminiert werden können.

Mikrochemischer Quecksilbernachweis.

Von

I. M. Korenman.

Aus dem Chemischen Universitätsinstitut Odessa.

(Eingelangt am 15. Oktober 1934.)

Die Fähigkeit des Quecksilbers, schwer lösliche, komplexe Rhodanide von der Zusammensetzung $Me[Hg(CNS)_4]$ zu geben, ist von H. Behrens[1] zum mikrochemischen Nachweis von Cobalt, Kupfer, Zink und Cadmium verwertet worden. Die Bildung von $Co[Hg(CNS)_4]$ hat H. Behrens auch zum Nachweis von Quecksilbersalzen empfohlen. Empfindlichkeit der Reaktion — 0,04 γ $Hg^{\cdot\cdot}$ (Behrens) oder 1 : 14.000 (F. Cucuel[2]).

Nach meinen Versuchen ist zum mikrochemischen Nachweis von Quecksilbersalzen auch die Fällung von $Zn[Hg(CNS)_4]$ geeignet. Diese Verbindung ist charakteristisch kristallisiert und rot angefärbt, wenn die Fällung bei Gegenwart von Eisen(III)salzen vorgenommen wird.

Herstellung des Reagens. 2,5 ccm gesättigte $ZnSO_4$-Lösung werden mit 2.5 ccm gesättigter NH_4CNS-Lösung versetzt. Es fällt ein weißer Niederschlag von $Zn(CNS)_2$ aus, zu dem man unter Umschütteln so lange Wasser zusetzt (etwa 12 ccm), bis eine klare Lösung entsteht. Hierauf wird 0,1 g Eisenalaun zugesetzt, wodurch eine intensiv rote, nahezu undurchsichtige Lösung entsteht.

[1] H. Behrens und P. D. Kley, Mikrochemische Analyse (russ.), 1928, S. 60, 63. 68, 69, 107.

[2] F. Cucuel, Nachweis und Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber (Sammelreferat), Mikrochemie, **XIII**, 321—364 (1933).

Wird nun ein Tropfen einer neutralen oder schwach sauren Merkurisalzlösung (2 mm^3) mit einem Tropfen Reagens auf einem Objektträger vereinigt, so fällt ein durch Ferrirhodanid rosa oder rot gefärbter $Zn[Hg(CNS)_4]$-Niederschlag aus. Im auffallenden Lichte besitzen die Niederschlagskristalle eine ziegelrote Färbung. Unter dem Mikroskop sind lange, breite, spitz auslaufende Kristalle erkennbar. In verhältnismäßig konzentrierten Lösungen sammeln sich die Nadeln zu Rosettengruppen an und sind dann von gebogener Form (Abb. 1). Soll Quecksilber in verdünnten Lösungen nach-

Abb. 1.

gewiesen werden, dann empfiehlt es sich, einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung auf einem Objektträger einzudunsten und den Trockenrückstand mit dem Reagens zu behandeln.

Erfassungsgrenze: 0,012 γ Quecksilber.
Grenzkonzentration: 1 : 160.000.

Lösliche und unlösliche Merkurosalze liefern mit dem Reagens einen Niederschlag, dessen Kristalle gleiche Form und Farbe besitzen wie der Niederschlag mit Merkurisalzen.

Erfassungsgrenze: 0,023 γ Quecksilber.
Grenzkonzentration: 1 : 85.000.

In verhältnismäßig starken Merkurosalzlösungen ist gleichzeitig mit dem kristallinischen Niederschlag die Ausscheidung von metallischem Quecksilber wahrnehmbar, das gemäß

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2\,NH_4CNS \longrightarrow 2\,NH_4NO_3 + Hg(CNS)_2 + Hg$$

entsteht.

Außer Quecksilbersalzen geben auch Cadmium- und Silbersalze

mit diesem Reagens kristallinische Niederschläge. Der durch Cadmiumsalze gebildete Niederschlag besteht aus Kristallen in der Gestalt von rechteckigen Nadeln, spitz auslaufenden Nadeln und Rosetten (Abb. 2). Grobe Nadeln werden allmählich von feinen

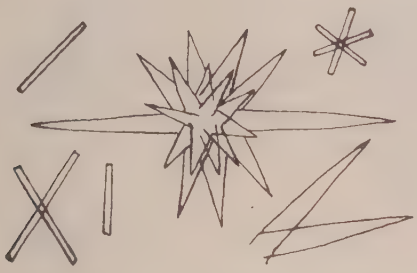


Abb. 2.

bewachsen. Im auffallenden Licht sind die Kristalle farblos oder rosa gefärbt.

Erfassungsgrenze: 0,25 γ Cadmium.
Grenzkonzentration: 1 : 8000.

Silbersalze liefern zunächst einen amorphen Niederschlag, aus dem schnell farblose, gegabelte Kristalle und Nadeln entstehen (Abb. 3).

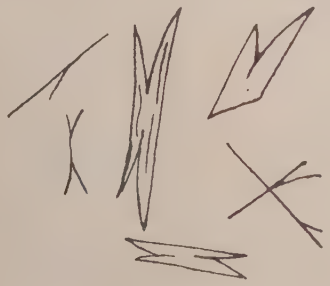


Abb. 3.

Erfassungsgrenze: 0,4 γ Silber.
Grenzkonzentration: 1 : 5000.

Sb-, Bi-, Sn-, Mn-, Fe-, Co- und Ni-Salze geben mit dem Reagens keinen Niederschlag. Kupfersalze liefern einen schwarzen Nieder-

schlag von $Cu(CNS)_2$, Blei-, Barium- und Strontiumsalze einen weißen, aus Sulfat bestehenden Niederschlag.

Die angeführte Reaktion läßt sich für Quecksilber spezifisch gestalten, wenn dieses in Sublimaten nachgewiesen wird. Bekanntlich sublimieren die meisten Quecksilbersalze bei Erhitzung, wobei besonders gute Sublimate von den Halogensalzen erhalten werden. Sauerstoffverbindungen des Quecksilbers liefern beim Sublimieren Quecksilbertröpfchen. In diesem Falle wird das Sublimat mit Königswasser oder besser mit Bromwasser, bezw. mit Bromdämpfen oxydiert, die Lösung eintrocknen gelassen und der Rückstand mit dem Reagens behandelt.

Über eine empfindliche Tüpfelreaktion auf Indium.

Von

A. S. Komarowsky und N. S. Poluektoff.

Aus dem Ukrainischen Chemisch-wissenschaftlichen Forschungsinstitut in Odessa.

(Eingelangt am 23. Oktober 1934.)

Der Nachweis und die Identifizierung von Indiumverbindungen, die im Gange der Analyse auf irgendwelche Weise ausgeschieden werden, wurde bisher nur auf dem Wege der Bildung weißer oder schwach gelber Niederschläge ausgeführt; diese Reaktionen haben jedoch den Nachteil, daß mit ihrer Hilfe der Nachweis von kleinen Mengen Indium mit genügender Sicherheit erschwert wird.

Bei der Suche nach einer Farbenreaktion auf Indium wurde unsere Aufmerksamkeit auf die Tatsache gelenkt, daß Indiumsalze nach den Untersuchungen von J. Formanek[1] ebenso wie die Salze vieler anderer Elemente mit Alkannatinktur charakteristische Farbenreaktionen geben. Da das färbende Prinzip der Alkanna durch eine Mischung von verschiedenen Polyoxyanthrachinonen bedingt wird, so erschien es naheliegend, einige von diesen Verbindungen für unsere Untersuchungen heranzuziehen. Es stellte sich auch heraus, daß Alizarin und Chinalizarin mit Indium gefärbte Lacke bilden, und zwar ersteres einen dunkelroten, letzteres einen lila gefärbten Lack. Beide Reaktionen zeichnen sich durch große Empfindlichkeit aus und können als Tüpfelreaktionen ausgewertet werden. Wegen der großen Zahl von Elementen der Schwefelammongruppe, die ähn-

[1] Ztschr. analyt. Chem., **39**, 680 (1900).

liche Farbreaktionen mit den beiden Farbstoffen geben oder farbige Hydroxyde bilden, ist der Nachweis des Indiums ohne vorhergehende Trennung dieses Elementes unmöglich. Wir fanden aber, daß der unmittelbare Nachweis des Indiums in Anwesenheit einiger störender Elemente der III. Gruppe durch geeignete Maskierung derselben möglich ist.

1. Indiumnachweis mit Alizarin.

Für den Nachweis von Indium mit Hilfe der Alizarinlackbildung benutzen wir Filtrierpapier (Schleicher und Schüll, Nr. 589, dick), das mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Alizarin getränkt, nachher getrocknet und in einem Standglase verschlossen aufbewahrt wird. Man berührt mit der Spitze einer Kapillare, die mit der neutralen oder schwach essigsauren Probelösung gefüllt ist, das Reagenspapier und läßt die Lösung einsaugen. Der erhaltene Fleck wird der Einwirkung von Ammoniakdämpfen ausgesetzt. In Anwesenheit von Indium erscheint der rote Fleck des Indiumlacks, andernfalls entsteht bloß die violette Färbung des Ammoniumalizarinats. Da bei sehr kleinen Mengen von Indium die Violettfärbung die Sichtbarkeit des Indiumalizarinlacks erschwert, so tauchen wir das Papier mit dem erzeugten Fleck in eine gesättigte Borsäurelösung. Dabei verschwindet die durch Ammoniak bedingte violette Färbung unter Rückbildung des gelben Farbstoffes und der rote Indiumalizarinlack kommt zum Vorschein.

Erfassungsgrenze: 0,05 γ Indium (in 0,025 ccm).
Grenzkonzentration: 1 : 500.000.

2. Indiumnachweis mit Chinalizarin.

Um Indium mittels Chinalizarin nachzuweisen, wird Reagenspapier nach J. M. Kolthoff[2] bereitet, indem man Filtrierpapier mit einer Lösung von Chinalizarin in einer Mischung von Pyridin und Aceton[3] tränkt und nachher trocknet. Man bringt aus einer Kapillare einen Tropfen der Probelösung auf das so bereitete Papier, setzt den feuchten Fleck der Wirkung der Ammoniakdämpfe aus und taucht hierauf in die oben angegebene Borsäurelösung.

[2] Mikrochemie, **XI**, 33 (1932).

[3] 0,01 g Chinalizarin werden in 2 ccm Pyridin gelöst und mit Aceton zu 20 ccm verdünnt.

Wenn Indium anwesend ist, so erscheint ein mehr oder weniger intensiv lila gefärbter Fleck auf rosa gefärbtem Grunde.

Erfassungsgrenze: 0,05 γ Indium.
Grenzkonzentration: 1 : 500.000.

3. Indiumnachweis in Anwesenheit von Aluminium.

Um Indium in Anwesenheit von Aluminium nachweisen zu können, muß Aluminiumion, das in gleicher Weise wie Indium mit Chinalizarin[4] und Alizarin[5] reagiert, in das komplexe Anion $[AlF_6]'''$ mittels Natriumfluorid übergeführt werden. Dieses komplexe Anion reagiert weder mit Chinalizarin noch mit Alizarin.

Ausführung. 1 Tropfen der Probelösung wird in einem Porzellanschälchen mit 3 bis 4 Tropfen einer gesättigten Lösung von Natriumfluorid vermischt. Mit einer Kapillare, die mit der Mischung gefüllt ist, wird das Alizarin- oder Chinalizarinpapier berührt. Nach Einsaugen des Tropfens in das Papier läßt man auf den feuchten Fleck Ammoniakdämpfe einwirken und taucht hierauf in Borsäurelösung. In Anwesenheit von Indium tritt im Zentrum des Fleckes die für dieses Element charakteristische Färbung auf.

Erfassungsgrenze: 1 γ Indium
Grenzverhältnis: In : Al = 1 : 375
} auf Alizarin- oder Chinalizarinpapier

4. Indiumnachweis in Anwesenheit von Zink, Nickel und Kobalt.

Obwohl Zink-, Nickel- und Kobaltsalze nicht identisch wie Indium mit Alizarin reagieren, ist der Indiumnachweis auf dem Alizarinpapier durch die Salze dieser Elemente erschwert, weil dann die violette Färbung des Ammoniumalizarinats in Börsäurelösung nicht verschwindet. In gleicher Weise stören diese Elemente den Indiumnachweis auch auf dem Chinalizarinpapier: Zink bildet einen lilablauen, Kobalt einen grünlichblauen und Nickel einen blauen Lack. Um Indium in Anwesenheit von Zn, Ni und Co nachzuweisen, führen wir diese Elemente mittels Cyankalium in komplexe Cyanverbindungen über, was auf folgende Weise gelingt. Auf das mit Alizarin oder Chinalizarin imprägnierte Filtrierpapier wird ein

[4] Kolthoff, l. c.
[5] F. Feigl und R. Stern, Ztschr. analyt. Chem., **60**, 9 (1921).

Tropfen einer 5%igen Kaliumcyanidlösung aufgetragen, die Mitte des Fleckes mit der Spitze einer Kapillare, die mit der Probelösung gefüllt ist, berührt, und ein Tropfen der Lösung abfließen gelassen. Hierauf wird das Zentrum des Fleckes wieder mit Cyankaliumlösung benetzt und, um die Bildung der Komplexsalze zu beschleunigen, auch die Rückseite des Papiers mit Cyankalium befeuchtet. Zuletzt erfolgt die Behandlung des Papiers mit Borsäurelösung. Bei Abwesenheit des Indiums kehrt die ursprüngliche Farbe des Reagenspapiers wieder, andernfalls tritt eine mehr oder weniger intensive Färbung des entsprechendes Farblackes des Indiums auf.

Auf diese Weise wird der Nachweis sehr kleiner Mengen Indiums in Anwesenheit von großen Mengen der drei genannten Elemente ermöglicht. Wir erhielten dabei folgende Erfassungsgrenzen und Grenzverhältnisse:

Indium in Anwesenheit von Zink.
Erfassungsgrenze: 0,13 γ Indium (in 0,025 ccm).
Grenzverhältnis: In : Zn = 1 : 2200.

Indium in Anwesenheit von Nickel.
Erfassungsgrenze: 0,06 γ Indium.
Grenzverhältnis: In : Ni = 1 : 5900.

Indium in Anwesenheit von Kobalt.
Erfassungsgrenze: 0,1 γ Indium.
Grenzverhältnis: In : Co = 1 : 2400.

5. Indiumnachweis in Anwesenheit von Mangan.

Die Salze des zweiwertigen Mangans bilden mit Alizarin einen violetten Farblack, der den Indiumnachweis beeinträchtigt. Durch Überführung des Mangans mittels KCN in komplexe Cyanverbindungen läßt sich auch hier die Reaktion des Mangans mit Alizarin verhindern und man kann dann den Indiumnachweis in gleicher Weise durchführen wie bei Anwesenheit von Zn-, Ni- und Co-Salzen; lediglich die Behandlung mit Borsäure beansprucht bei Anwesenheit von Mangan etwas mehr Zeit (ungefähr 10 Minuten). Bei Abwesenheit von Indium verwandelt sich der violette Fleck in einen gelben,

mit einem rosa gefärbten Saum umgebenen Fleck. War Indium zugegen, dann bleibt die Mitte des Fleckes rotviolett gefärbt oder es erscheint ein Ring von derselben Färbung.

Erfassungsgrenze: 0,6 γ Indium.
Grenzverhältnis: In : Mn = 1 : 550.

6. Indiumnachweis in Anwesenheit von Chrom.

Die Salze des dreiwertigen Chroms reagieren mit Alizarin nicht, aber bei kleinen Indium- und bedeutenden Chrommengen erfolgt auf dem Reagenspapier an der Ausgangsöffnung der Kapillare keine Lackbildung, sondern es findet eine diffuse Verteilung des Indiums auf dem ganzen Fleck statt und hierdurch wird die Empfindlichkeit der Reaktion herabgesetzt. Um diese Störung zu beheben, müssen solche Bedingungen geschaffen werden, die eine Ausfällung von $In(OH)_3$ auf dem Papiere an der Berührungsstelle mit der Kapillare begünstigen. Dies wird durch vorheriges Alkalisieren des Reagenspapieres mit verdünnter Lauge erzielt. Die Reaktion wird folgender weise ausgeführt:

Auf Alizarinpapier wird ein Tropfen 0,5 n-Natrium- oder Kaliumhydroxyd aufgetragen. Die Mitte des Fleckes wird mit der Kapillare, die mit Probelösung gefüllt ist, berührt und man läßt einen Tropfen der Flüssigkeit in das Papier einsaugen. Dabei wird das Indium auf dem Reagenspapier an der Berührungsstelle mit der Kapillare als Indiumlack fixiert, Chrom aber verwandelt sich in Chromit, das zur Peripherie des Tüpfelfleckes diffundiert. Der erhaltene Fleck wird noch einmal mit einem Tropfen der Alkalilauge betüpfelt und nachher der Einwirkung der Borsäurelösung ausgesetzt. Wenn Indium abwesend ist, so wird der Fleck durch den freien Farbstoff gelb gefärbt, andernfalls erscheint die Mitte des Fleckes mehr oder weniger durch den Indiumlack gefärbt.

Erfassungsgrenze: 0,6 γ Indium.
Grenzverhältnis: In : Cr = 1 : 800.

7. Indiumnachweis in Anwesenheit von Eisen.

Sowohl Salze des dreiwertigen als des zweiwertigen Eisens beeinträchtigen den Indiumnachweis infolge der Bildung von intensiv gefärbtem Eisenlack. Das zweiwertige Eisen kann man leicht durch

Erwärmen mit KCN in das komplexe $K_4[Fe(Cy)_6]$, das mit Alizarin keine Reaktion gibt, überführen. Im Gange der Analyse erhält man gewöhnlich Verbindungen des dreiwertigen Eisens. In diesem Falle ist beim Indiumnachweis Reduktion zu Eisen(II)salz erforderlich, was sehr leicht mit Natriumthiosulfat bewirkt werden kann; um bei den nachfolgenden Operationen eine Oxydation zu verhindern, ist die Zugabe von Natriumsulfit empfehlenswert.

Ausführung. In einem Porzellanschälchen wird zu einem Tropfen der Probelösung so lange tropfenweise eine konz. $Na_2S_2O_3$-Lösung zugefügt, bis keine Violettfärbung mehr entsteht. Zu der Lösung wird ein Körnchen Na_2SO_3, dann 6 bis 8 Tropfen 5%ige KCN Lösung zugegeben und bis zur Lösung des Niederschlages erwärmt. Mit der so erhaltenen Lösung wird eine Kapillare gefüllt, auf das Reagenspapier ein Tropfen aufgetragen und der gebildete violette Fleck der Einwirkung von Borsäure ausgesetzt. In Anwesenheit von Indium färbt sich das Zentrum des Fleckes mehr oder weniger intensiv rot.

Erfassungsgrenze: 1 γ Indium.
Grenzverhältnis: In : Fe = 1 : 450.

Neue Beiträge zur mikrochemischen Mineralanalyse.

V. Serie.

Von

Ardoino Martini.

National-Universität des Litorals-Rosario de Santa Fe, Argentinien.

(Eingelangt am 27. November 1934.)

A. Über eine neue mikrochemische Reaktion des dreiwertigen Rhodiums.

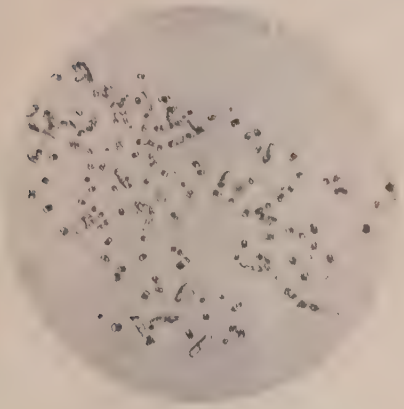
In dem bekannten Werk von Behrens und Kley ist als einzige Reaktion auf Rhodium-(III)-verbindungen die Fällung durch Kaliumnitrit in saurer oder ammoniakalischer Lösung angegeben, wobei ein Doppelnitrit von der Formel $K_3Rh(NO_2)_6$ entsteht. Die Verbindung bildet Mikrokristalle von etwa 2 bis 4 Mikronen und gelber Farbe, deren Form kubisch, hexagonal oder rosettenförmig mit sechs Blättern sein kann. Der Niederschlag ist dem Kaliumkobaltnitrit ähnlich, dessen Bildung für den Nachweis von Kalium vielfach verwendet wird. Im „Handbook of Chemical Microscopy" von Chamot und Mason wird die Fällbarkeit von Rhodium mit Anilinchlorhydrat, Thioharnstoff, Kaliumnitrit und Natriumkobaltnitrit angegeben, von denen die letztgenannte die empfindlichste ist. Die neuere mikrochemische Literatur enthält keine Reaktionen, welche die bisher genannten im Hinblick auf Spezifizität und Empfindlichkeit übertreffen würden. Die im nachfolgenden beschriebene neue Reaktion ist eindeutig und auch hinsichtlich der Empfindlichkeit befriedigend, zumal durch eine gleichzeitige Fällung von Zink sich noch kleine Mengen Rhodium erfassen lassen. Das zu verwendende Reagens ist Ammonium-Quecksilberrhodanid, $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$.

Wird zu einer 1%igen Lösung von Rh_2Cl_6 erst eine kleine Menge konz. Salpetersäure und dann ein Tropfen des genannten Reagens hinzugefügt, so bildet sich in wenigen Sekunden ein feiner Niederschlag, der unter dem Mikroskop gelbe Kristalle aufweist, wie Abb. 1 zeigt. Bei Verwendung einer 0,01%igen Lösung geht die Reaktion langsamer vor sich, sie kann aber wesentlich beschleunigt werden, wenn man zur Rhodiumlösung ein kleines Stückchen $ZnSO_4$ hinzufügt. Es bilden sich dann zunächst Kristalle von Zink-Quecksilberrhodanid und einige Zeit später auch die typischen Kristalle der Rhodiumverbindungen. Mit dieser Arbeitsweise lassen sich auch bei größeren Verdünnungen noch zufriedenstellende Resultate erzielen.

B. Die komplexen Metallverbindungen des Pyramidons und ihre Anwendung in der mikrochemischen Analyse.

Es ist bekannt, daß verschiedene heterozyklische Basen, wie Pyridin, Chinolin, Urotropin und andere, die Eigenschaft besitzen, mit gewissen Metallsalzen Molekülverbindungen zu bilden. Diese Verbindungen sind im allgemeinen kristallinisch und ihre Bildung hat sich in der qualitativen Mikroanalyse verwerten lassen. Ich habe deshalb versucht, ob sich nicht auch eine Lösung von Pyramidon in Ammonrhodanid in gleicher Weise wie Pyridin, Chinolin und Urotropin zur Fällung von Kobalt-, Zink-, Eisen-, Kupfer- und Kadmiumsalzen verwenden ließe, die mit den genannten Basen kristallinische Niederschläge liefern. Wird auf einen Objektträger ein Tropfen einer 0.01%igen Lösung eines der genannten Salze gebracht und nacheinander je ein Tropfen einer kalt gesättigten Ammonrhodanid- und einer kalt gesättigten Pyramidonlösung hinzugefügt, so erhält man in allen fünf Fällen Niederschläge; dieselben sind bei Kobalt blaugrün, bei Eisen rot, bei Zink und Kadmium weiß und bei Kupfer graubraun. Unter dem Mikroskop erscheinen die Niederschläge zunächst amorph, späterhin aber kristallinisch; aus Abb. 2 ist die Form des Kadmiumsalzes ersichtlich. Das Kupfersalz besitzt keine bestimmte Kristallform, sondern bildet nur unregelmäßige Häufchen, die zum mikrochemischen Nachweis nicht verwendbar sind. Um die Empfindlichkeit der Reaktionen zu erhöhen, habe ich sie mit sehr verdünnten Lösungen der fünf Kat-

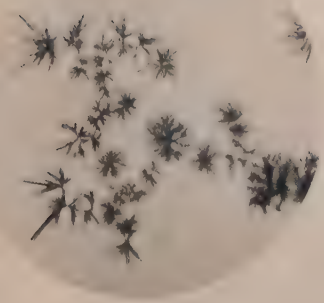
Ardoino Martini. Neue Beiträge zur mikrochemischen Mineralanalyse.



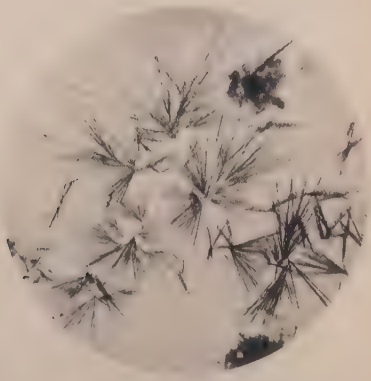
1

2

3



3 *bis*



4

Verlag **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

ionen derart wiederholt, daß ich vor der Pyramidonlösung einen kleinen Tropfen konz. Salpetersäure hinzufügte. Durch einen derartigen Säurezusatz habe ich bei anderen Nachweisen eine Erhöhung der Empfindlichkeit erzielen können[1]. Nach Zusatz der Kobaltsalzlösung entstanden in der Tat fast augenblicklich eine Anzahl blaugrüner Mikrokristalle, deren größter Teil in Garbenform angeordnet war (Abb. 3 und 3 bis). Ähnliche, jedoch farblose Kristalle entstehen nach Zusatz einer Zinklösung und rote Kristalle nach Zusatz von Eisensalzen. Mit Kupfersalzen entsteht hingegen ein amorpher Niederschlag. Da das angewandte Reagens mit Nickelsalzen keinen Niederschlag ergibt, wollte ich feststellen, ob ein solcher in Lösungen entsteht, die neben einem großen Überschuß an Nickel eine geringe Menge Kobalt enthalten. In der Tat konnte ich weniger als 1 γ Kobalt einwandfrei in einem Tropfen einer Lösung nachweisen, in der das Verhältnis von Nickel zu Kobalt 100 : 1 betrug. Es ist daher der hier verwendete Kobaltnachweis neben Nickel eindeutiger und einfacher als der bisher empfohlene Nachweis durch die bekannte Nitritreaktion mit daranschließender Identifizierung als Doppelrhodanid oder Perlenreaktion[2]. Bei Versuchen, die Reaktion auch bei anderen Metallen zu verwenden, wurden positive Resultate mit Stannochlorid erzielt, das die in der Abb. 4 abgebildeten typischen Kristalle liefert. Die Reaktion ist außerordentlich empfindlich und spezifischer als andere mikrochemische Zinnreaktionen durch Kristallfällung.

[1] Die Sensibilisatoren in der Mikrochemie, 2. Südamerikanischer Kongreß für Chemie in Montevideo.

[2] Vgl. hierzu F. Emich, Mikrochemisches Praktikum, 1931.

Über den mikrochemischen Nachweis von Quecksilber in der Nahrungsmittel- und toxikologischen Analyse.

Von

Ardoino Martini und Benjamin Berisso.

National-Universität des Litorals-Rosario de Santa Fe, Argentinien.

(Eingelangt am 27. November 1934.)

Die Anregung zu dieser Arbeit entstand gelegentlich der Entdeckung eines Zusatzes von Merkurichlorid in bestimmten Weinsorten im hiesigen chemischen Untersuchungslaboratorium. Diesbezügliche Untersuchungen waren durch Anzeigen veranlaßt worden, die von den Laboratorien in Buenos Aires ausgingen; in diesen wurde der Nachweis erbracht, daß gewisse Weinproben kleine Mengen Sublimat enthielten, um eine sekundäre Gärung, welche als Folge der schlechten Zubereitung derselben unweigerlich eingetreten wäre, hintanzuhalten.

Das analytische Verfahren, das in den genannten Laboratorien angewandt wurde, bestand in folgenden Maßnahmen: Zu 300 ccm Wein, die sich in einem Erlenmeyer'schen Kolben von 500 ccm befanden, wurden einige Stücke von reinem metallischen Kupfer zugegeben und während 24 Stunden darin gelassen. Am nächsten Tag wurde die Flüssigkeit abgegossen, die Kupferstücke mit destilliertem Wasser abgespült, zwischen Filtrierpapier getrocknet und die in Papier eingeschlagenen Kupferstücke in ein Reagenzglas von etwa 14 bis 16 cm Länge und von 18 bis 22 cm Weite gebracht. Das offene Ende des Reagenzglases wurde hiernach über einem Bunsenbrenner ausgezogen und solange erwärmt, bis sich Sublimation zeigte. Nach Abkühlung wurde das Reagenzglas in der Nähe des

geschlossenen Endes durchschnitten und mittels eines Korks an einem Zylinder befestigt, welcher einige Kristalle Jod enthielt und zwecks Dampfbildung vorher leicht erwärmt war. Durch die Einwirkung des Jods entstand dann in wenigen Minuten ein roter Beschlag von Quecksilberjodid.

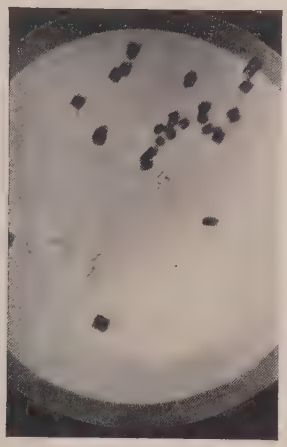
Das beschriebene, von P. JANNASCH stammende Verfahren ist in seiner Durchführung zeitraubend, was für die schnelle Erkennung von Quecksilbersalzen als verbotenes Konservierungsmittel hinderlich ist. Um die Erkennung von Quecksilbersalzen in Getränken zu vereinfachen und rascher zu gestalten, wurde von uns die Kristallfällung von $Co[Hg(CNS)_4]$ nach BEHRENS herangezogen, die sich durch den Zusatz einer geringen Menge konzentrierter Salpetersäure in hohem Grade verfeinern läßt[1]. Zur Umgehung der zeitraubenden Kupferamalgambildung wurden zuerst die wichtigsten organischen, mit dem Wein nicht mischbaren Lösungsmittel untersucht, um dasjenige ausfindig zu machen, welches annähernd die Gesamtmenge des Quecksilbersalzes zu extrahieren vermag. Auf Grund dieser Versuche konnte festgestellt werden, daß Äther diesen Bedingungen am besten entspricht. Demnach wurde folgendermaßen vorgegangen: In einem Scheidetrichter wurden 300 ccm Wein mit Äther wiederholt ausgeschüttelt und die ätherische Lösung dann in einer Flasche mit breitem Halse und eingeschliffenem Stöpsel aufgefangen. Zum Nachweis des Quecksilbers wurden einige Tropfen der ätherischen Lösung auf einem Objektträger eingedampft und dieser Vorgang — immer am gleichen Objektträger — dreimal wiederholt. Zum Rückstand wurde mittels eines Glasstabes ein Tropfen der Reagenzlösung (1 Teil Kobaltacetat und 2 bis 3 Teile Ammoniumrhodanid in möglichst verdünnter Essigsäure gelöst) sowie ein Tropfen konz. Salpetersäure hinzugefügt und mit einem Glasstab vermischt. Innerhalb weniger Sekunden entstanden kreisförmige Streifen, die unter dem Mikroskop sich als aus blauen, zum rhombischen System gehörigen Mikrokristallen bestehend erwiesen.

Nach dem guten Erfolg, den wir mit dem mikrochemischen Nachweis von Quecksilber in Getränken hatten, versuchten wir, das gleiche Verfahren auch zur toxikologischen Analyse zu verwenden. Zu diesem Zwecke wurden einige Meerschweinchen mit Merkuri-

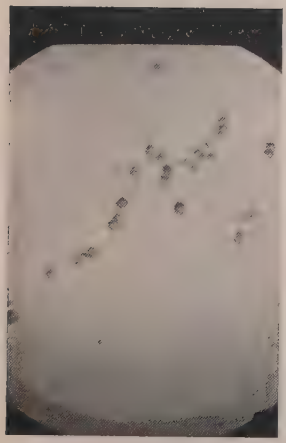
[1] A. MARTINI, Über die Sensibilisatoren in der Mikrochemie. 2. Südamerikanischer Kongreß für Chemie in Montevideo.

chlorid peroral vergiftet, und zwar erhielten die Tiere Dosen, die zwischen 0,10 und 0,20 g schwankten. Die Gedärme der Tiere wurden entnommen, in kleine Stücke zerschnitten und während 3 bis 4 Stunden mit HNO_3 behandelt. In einem Tropfen der so erhaltenen Flüssigkeit konnte das Quecksilber nachgewiesen werden. Es sei bemerkt, daß in einigen Fällen nur die Nieren, in anderen nur das Herz und in anderen nur die Gedärme zur Analyse verwendet wurden, wobei jedoch die Reaktion stets positiv ausfiel. Die Mikrophotographien (Nr. 1 bis 3) beziehen sich auf die toxikologischen Untersuchungen. Durch die außerordentliche Empfindlichkeit der von uns verwendeten Reaktion ist es überflüssig, zuerst die organische Substanz mittels einem der üblichen Verfahren zu zerstören; die Methode ist deshalb an Einfachheit und Schnelligkeit allen übrigen überlegen, da sie auf alle lösliche Quecksilbersalze anwendbar ist und durch die Gegenwart von Fett oder sonstige organische Stoffe nicht gestört wird. Letzteres haben wir unmittelbar an einer ätherischen Lösung von $HgCl_2$, die außerdem eine große Menge Fett enthielt, nachweisen können. Der Nachweis kann auch so ausgeführt werden, daß man den mit Salpetersäure behandelten Rückstand zunächst fast zur Trockene bringt, dann kochendes, destilliertes Wasser hinzufügt und nochmals eindampft. Dieses Verfahren wird öfters wiederholt, der Rückstand schließlich abgekühlt und mit Äther extrahiert. Wir empfehlen den Gebrauch von Äther, weil wir im Laufe unserer vergleichenden Untersuchungen feststellen konnten, daß dieses Lösungsmittel die Quecksilbersalze am leichtesten extrahiert und am schnellsten verdampft werden kann. Es sei noch darauf hingewiesen, daß wir bei den Meerschweinchen die kleinste „Dosis letalis" verwendet haben, während die meisten Untersucher viel größere Mengen verabreichen, was ihre Arbeit natürlich wesentlich erleichtert. Da das ursprüngliche Reagens nach Behrens eine maximale Empfindlichkeit von 0.04 γ hat, schien es uns wünschenswert, diese Angabe nachzuprüfen und danach die Empfindlichkeit der modifizierten Reaktion festzustellen. In diesen Versuchen erhielten wir mit der ursprünglichen Methode von Behrens positive Resultate mit Quecksilbermengen bis zu 0,7 γ; nach der Zugabe von überschüssiger Salpetersäure (1 : 3) bis zu 0,0073 γ. Bei Wiederholung des Versuches mit einer stärkeren Verdünnung fanden wir die Grenze der Empfindlichkeit bei 0,00073 γ.

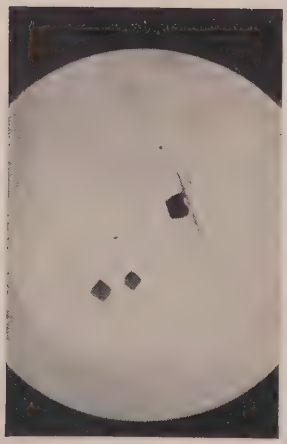
Ardoino Martini und **Benjamin Berisso.** Über den mikrochemischen Nachweis von Quecksilber in der Nahrungsmittel- und toxikologischen Analyse.



1



2



3

In einem Tropfen μ gr 0,07
Vergrößerung 1 : 320

Verlag **Emil Haim & Co., Wien & Leipzig.**

Quantitative Mikro-Schnellanalyse von Reinaluminium.

II. Mitteilung: Bestimmung des Siliziums und des Phosphors.

Von

F. Pavelka und Hermine Morth.

Aus dem chemischen Laboratorium des Radiowerkes E. Schrack A. G., Wien.

(Eingelangt am 14. Dezember 1934.)

Wir haben in dieser Zeitschrift[1] über Schnellbestimmungen von Eisen, Kupfer und Mangan in Reinaluminium berichtet. Im folgenden sei eine kolorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Silizium und Phosphor im Aluminium beschrieben, bei der wieder auf möglichste Raschheit der Durchführung bei genügender Genauigkeit Wert gelegt wurde.

Lösliche Silikate bilden mit Molybdaten in saurer Lösung komplexe Silikomolybdänsäuren, die durch organische Reduktionsmittel (in unserem Falle Hydrochinon) zu Molybdänblau reduziert werden, während die Reduktion von Molybdat allein weiter führt und gelbliche bis bräunliche Reduktionsprodukte gibt. Die entstehende, von Molybdänblau herrührende Färbung wird nun gegen die von einer Testlösung mit bekanntem Kieselsäuregehalt erhaltenen Färbung kolorimetriert.

Für die Bestimmung werden benötigt:

Natriumfluoridlösung:	1 g Natriumfluorid in 100 ccm Wasser.
Ammonmolybdatlösung:	5 g Ammonmolybdat in 100 ccm Wasser.
Hydrochinonlösung:	2 g Hydrochinon + 0.2 ccm konz. Schwefelsäure in 100 ccm Wasser.
Schwefelsäure:	1 : 5 mit Wasser verdünnt.
Karbonat-Sulfit-Lösung:	15 g Natriumkarbonat + 10 g Natriumsulfit in 100 ccm Wasser.

Für die Blindversuche neben Aluminium wurde eine Aluminiumchloridlösung verwendet, die 14,7 mg Al pro Kubikzentimeter enthielt.

[1] Mikrochemie, **XIII**, 306 (1933).

Zur Herstellung der Testlösung wurde käufliches Wasserglas im Verhältnis 1 : 1000 verdünnt, 1 ccm dieser Lösung enthielt 0,172 mg Si.

Zur Ausführung der Bestimmung wird die zu untersuchende Lösung in einem 10-ccm-Meßkölbchen mit 1 ccm Ammonmolybdat, 2 Tropfen Natriumfluorid und 3 bis 4 Tropfen Schwefelsäure versetzt und gut durchgeschüttelt. Bei Gegenwart von Silizium färbt sich die Lösung durch Bildung von Silicomolybdänsäure sofort gelb, eventuell muß noch Säure zugegeben werden. Hierauf wird 1 ccm Hydrochinon und nach 5 Minuten 2 ccm Karbonat-Sulfit-Lösung zugefügt und mit Wasser auf 10 ccm aufgefüllt. Die zunächst entstehende Blaufärbung vertieft sich und bleibt dann konstant. Nach 20 Minuten langem Stehen wird kolorimetriert. Zum Vergleich diente die Färbung, die aus 2 ccm Silikatlösung, 2 ccm Ammonmolybdat, 4 Tropfen Natriumfluorid, 5 bis 6 Tropfen Schwefelsäure, 2 ccm Hydrochinon und 2 ccm Karbonat-Sulfit-Lösung auf 20 ccm entstand.

In Tabelle 1 sind die auf diese Weise erhaltenen Werte zusammengestellt.

Tabelle 1.

	ccm Si-Lsg.	vorhanden mg Si	gefunden mg Si	△ mg
1	0,2	0,034	0,034	± 0,000
2	0,25	0,042	0,044	+ 0,002
3	0,4	0,068	0,070	+ 0,002
4	0,5	0,085	0,083	— 0,002
5	0,6	0,102	0,107	+ 0,005
6	0,7	0,119	0,119	± 0,000
7	0,8	0,126	0,127	+ 0,001

Um eine mögliche Störung durch vorhandene Aluminiumsalze festzustellen, wurden Bestimmungen wie in Tabelle 1 in Gegenwart von 89,4 mg Aluminium vorgenommen, was einem 800- bis 2000fachen Überschuß gleichkommt, wodurch die in der Praxis zu erwartenden Fälle genügend nachgebildet sind.

Tabelle 2.
Alle Werte neben 89,4 mg Al.

	ccm Si-Lsg.	vorhanden mg Si	gefunden mg Si	△ mg
8	0,2	0,034	0.035	+ 0,001
9	0,2	0,034	0,036	+ 0,002
10	0,25	0,042	0,044	+ 0,002
11	0,3	0,051	0,051	± 0,000
12	0,4	0,068	0,071	+ 0,003
13	0,5	0,085	0,082	— 0,003
14	0,6	0,102	0,098	— 0,004
15	0,6	0,102	0,102	± 0,000

Wie aus den erhaltenen Werten ersichtlich, übt auch ein großer Aluminiumüberschuß auf das Ergebnis keinen Einfluß aus. Es empfiehlt sich aber, die Probelösungen so zu verdünnen, daß in 10 ccm nicht mehr als 100 γ Silizium vorliegen, da bei wachsenden Siliziummengen die Fehler relativ größer werden.

Da die käuflichen Natriumsilikatlösungen von unbestimmter Zusammensetzung und Reinheit sind, wurde der Versuch gemacht, als Bezugssubstanz Phosphation zu verwenden, das sich als komplexes Phosphormolybdat genau so verhält wie das Silicomolybdat. Zu diesem Zwecke wurden 0.1042 g tertiäres Kalziumphosphat (Kahlbaum) in der erforderlichen Menge Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Diese Lösung enthielt somit im Kubikzentimeter 0,2084 mg Phosphor, was stöchiometrisch 0,188 mg Silizium entspricht. Führt man die Bestimmungen unter Zugrundelegung dieser Zahl aus, erhält man die in Tabelle 3, Spalte 4 und 5, zusammengestellten Werte.

Tabelle 3.

	ccm Si-Lsg.	vorhanden mg Si	gefunden mg Si	△ mg	korrigiert (× 0,78)	korrigiert △ mg
16	0,2	0,034	0,046	+ 0,012	0,036	+ 0.002
17	0,25	0,042	0,053	+ 0,011	0,041	— 0,001
18	0,3	0,051	0,065	+ 0,014	0,051	± 0,000
19	0,35	0,059	0,076	+ 0,017	0,059	± 0,000
20	0,40	0,068	0,087	+ 0,019	0,066	— 0,002
21	0,45	0,076	0,096	+ 0,020	0.075	— 0,001

Wie man sieht, sind diese Werte bedeutend zu hoch. Trägt man aber die Analysenergebnisse bei Silikattest und bei Phosphattest graphisch auf (Fig. 1, a bezw. b), zeigt sich eine vollständige Proportionalität der Fehler. Man muß jedoch die mit Phosphattest er-

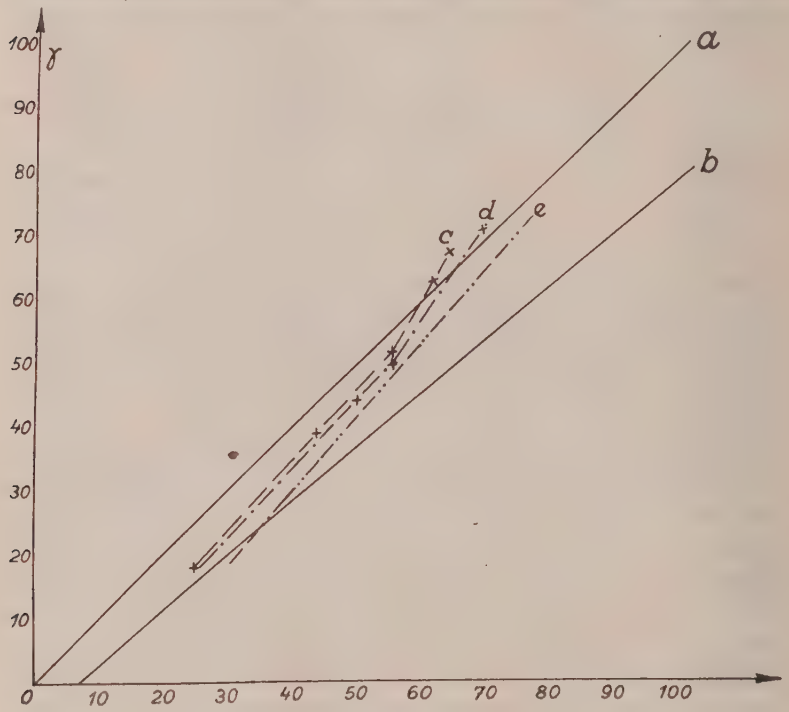


Fig. 1.

haltenen Werte mit dem Faktor 0,78 multiplizieren, um exakte Resultate zu erzielen (Spalte 6 und 7 der Tabelle 3).

Da die Reduktionsreaktion zu einem kolloiden Endprodukt (Molybdänblau) führt, ist es eigentlich selbstverständlich, daß die kolorimetrisch gefundene Farbintensität des aus zwei verschiedenen Ausgangsprodukten, wenn auch in stöchiometrisch gleicher Menge, entstandenen Molybdänblaus nicht identisch ist. Dies wird im wesentlichen eine Folge des verschiedenen Dispersionsgrades sein, der seinerseits durch die im Falle der Silicomolybdänsäure gleichzeitig freiwerdende kolloide Kieselsäure maßgebend beeinflußt zu

werden scheint. Führt man nämlich die Bestimmungen bei Gegenwart eines Kolloides, z. B. Stärke oder Gelatine, aus, so nähern sich die zunächst zu hohen Phosphatwerte wesentlich den richtigen Silikatwerten. In Fig. 1 sind die Ergebnisse einiger diesbezüglicher Versuchsreihen graphisch dargestellt. Kurve a ist mit Silikattest, Kurve b mit Phosphattest erhalten. c und d erhielten einen Zusatz von 1 ccm 0,5%ige Stärkelösung, e erhielt 1 ccm 1%ige Gelatinelösung.

Nach den vorstehend mitgeteilten Ergebnissen ist es also am günstigsten, sich des Phosphattestes unter Benützung des Umrechnungsfaktors zu bedienen, da er durch bloße Einwaage gewonnen wird und so die SiO_2-Bestimmung, die zur Stellung der Silikatlösung nötig ist, erspart wird.

Bestimmung von Silizium in Aluminium.

Die zur Untersuchung gelangende Menge des Aluminiums soll so bemessen sein, daß der zu erwartende Gehalt des zur Bestimmung gelangenden aliquoten Teiles der Lösung 100 γ nicht übersteigt. Bei dem üblichen Gehalt des Reinaluminiums an Silizium geht man am besten wie folgt vor: 0,05 g Aluminium werden in ein 20-ccm-Meßkölbchen eingewogen, 5 ccm Salzsäure 1 : 1 hinzugefügt, ohne zusätzliches Erwärmen gelöst und die gebildete Lösung bei Zimmertemperatur zur Marke aufgefüllt. Davon werden 0,5 bis 2 ccm in einen 10-ccm-Meßkolben pipettiert und nach der Vorschrift zu Tabelle 1 behandelt. Als Vergleichslösung verwendet man eine Lösung von tertiärem Kalziumphosphat, wie sie zur Aufstellung der Tabelle 3 verwendet wurde, und multipliziert die erhaltenen Werte mit dem Umrechnungsfaktor 0,78.

Als Beispiel sei die Analyse eines deutschen Aluminiums angeführt:

Silizium . . .	kolorimetrisch . . .	0,217%
„ . . .	gravimetrisch . . .	0,195%

Bestimmung von Silizium und Phosphor.

In vielen Fällen konnte in Reinaluminium Phosphor in nicht zu übersehenden Mengen nachgewiesen werden. Dies macht eine Trennung der beiden Elemente notwendig: Man bestimmt zunächst kolorimetrisch die Summe Silizium und Phosphor, dann nach Ab-

scheidung des Siliziums die Menge des Phosphors und erhält den Siliziumgehalt aus der Differenz.

Zu diesem Zwecke werden 0,5 g der Aluminiumprobe in einem 50-ccm-Kölbchen in 20 ccm Salzsäure 1 : 1 und 2 Tropfen konz. Salpetersäure gelöst und nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur auf 50 ccm aufgefüllt. 5 ccm dieser Lösung verwendet man zur Summenbestimmung, indem man so verfährt wie zur Siliziumbestimmung angegeben.

In den verbleibenden 45 ccm wird die Kieselsäure, wie üblich, durch zweimaliges Eindampfen und nachheriges Erhitzen auf 130° abgeschieden, das Filtrat mit 2 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und die Salzsäure auf dem Sandbad vollständig abgeraucht. Es wird mit Wasser aufgenommen und der Phosphor mit Molybdatmischung ausgefällt. Nach Ausscheidung des Phosphormolybdates wird scharf zentrifugiert, die überstehende Lösung abgegossen. Der Niederschlag wird in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Salzsäure eben über den Neutralpunkt angesäuert. Die Lösung wird nun auf 45 ccm aufgefüllt und in 5 ccm der Phosphorgehalt in derselben Weise wie vorhin die Summe bestimmt.

Die Brauchbarkeit dieses Weges wurde zunächst an künstlichen Phosphat-Silikat-Gemischen erprobt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

	ccm Si-Lsg.	ccm Phosphat	vorhanden*)	gefunden	△ %
22	0,1	0,2	51,5%	53,0%	+ 1,5%
23	0,1	0,3	71,0%	71,5%	+ 0,5%
24	0,15	0,2	61,5%	61,5%	± 0,0%
25	0,1	0,1	36,0%	36,0%	± 0,0%
26	0.15	0.1	45,0%	46,0%	+ 1,0%

*) in Prozenten der Äquivalente der Testlösung.

Die Übereinstimmung ist durchaus befriedigend. Die Wiedergabe der erhaltenen Phosphorwerte wird übergangen, da Phosphor schon mehrfach mittels Reduktion des Phosphormolybdates bestimmt wurde, die erhaltenen Werte stimmen immer ganz vorzüglich.

Es soll noch bemerkt werden, daß der oft gewählte Weg zur Entfernung des Siliziums aus Gemischen: Abrauchen mit Flußsäure

und Schwefelsäure, im Hinblick auf die folgende Kolorimetrierung nicht angewendet werden kann. Die Reduktion des Phosphormolybdates verläuft nämlich, wenn vorher mit Flußsäure abgeraucht wurde, bis zum Molybdänbraun, ist sonst für die quantitative Bestimmung nicht brauchbar.

Als Beispiel sei die Analyse einer deutschen Aluminiumfolie angeführt:

Silizium . . .	gravimetrisch . . .	0,115%
Phosphor . . .	„ . . .	0,886%
	Summe . . .	1,001%
Silizium . . .	kolorimetrisch . . .	0,088%
Phosphor . . .	„ . . .	0,913%
	Summe . . .	1,001%

Nachfolgend seien einige Durchschnittsanalysen von Proben sogenannten Reinstaluminiums angeführt:

1.	0,111% Fe	0,147% Cu	0,01% Mn	0,37% Si + P
2.	0,134% „	0,087% „	0,009% „	0,56% „
3.	0,145% „	0,073% „	0,011% „	0,74% „
4.	0,12% „	0,062% „	0,013% „	0,08% Si
				0,91% P
5.	0,036% „	0,24% „	0,012% „	
6.	—	—	—	0,20% Si
				0,00% P
7.	—	—	—	0,114% Si
				0,74% P

Es sei bemerkt, daß die Proben 1 bis 4 und 6 und 7 von den Lieferwerken als mindestens 99,8%ig bis 99,85%ig in bezug auf Aluminium angegeben waren. Tatsächlich stimmen nur die Eisengehalte, die mit 0,08 bis 0,12% angegeben waren. Der Siliziumwert wurde im Falle 7 mit 0,114% an Stelle der angegebenen 0,07% gefunden. Mangan, Kupfer, Phosphor werden nie angegeben, in einem Falle wurde ein Kupfergehalt zugegeben, jedoch ohne genaue Mengenangabe.

Das Resultat erscheint durchaus erklärlich, wenn die verwendeten Analysenmethoden ins Auge gefaßt werden. Einer der großen Alu-

miniumproduzenten teilte mit, daß zur quantitativen Bestimmung von Eisen und Kupfer die Probe in Natronlauge gelöst, der aus Eisen und Kupferhydroxyd bestehende Rückstand dann mit Ammoniak getrennt wird. Es ist hier sehr zu beachten, daß die durch Natronlauge erhaltene Lösung keine echte Lösung, sondern ein Aluminiumhydroxydsol darstellt, das adsorptiv ungemein wirksam ist, wodurch das Verschwinden dieser geringen Kupfermengen genügend erklärt wäre[2]. Besonders interessant hinsichtlich des Kupferwertes ist die Probe 5. Es handelt sich um ein nach einem besonderen Raffinationsverfahren gereinigtes Aluminium amerikanischer Herkunft mit einem angeblichen Gehalt von 99,95% Al, mit 0,03% Eisen und 0.02% Silizium. Diese Werte konnten gut reproduziert werden, jedoch fand sich ein schon durch Korrosionsversuche vermuteter, ungewöhnlich hoher Kupfergehalt von 0,24%, der in der Originalanalyse n i c h t erscheint. Die hier angeführten Aluminiumproben waren sämtlich auch spektrographisch untersucht worden, so daß auch von dieser Seite eine Kontrolle der relativen Menge der Verunreinigungen erhalten wurde. Die spektrographisch erhaltenen Befunde decken sich vollständig mit den Angaben von W. Gerlach und E. Riedl[3], welche eine Anzahl von Aluminiumsorten verschiedenster Herkunft auf ihre Verunreinigungen qualitativ untersucht haben.

Immer fanden sich Kupfer, Eisen, Mangan, Spuren Blei, Silizium, Vanadin, Chrom, manchesmal auch Zink, Titan, Skandium und immer nicht unbeträchtliche Mengen Gallium.

Die hier niedergelegten Analysenmethoden waren dazu bestimmt, auf raschestem Wege unter Verwendung möglichst kleiner Materialmengen über den Gehalt der behandelten Verunreinigungen (Eisen, Kupfer, Mangan, Silizium, Phosphor) im Hinblick auf eine bestimmte technische Verwendung Auskunft zu geben. Wenn dabei auch gezeigt wurde, daß die bisher geübte Analysenmethode die Wirklichkeit nicht entsprechend wiedergibt, kann es bei der Bedeutung kleinster Beimengungen, z. B. für Fragen der Korrosion, oft von Interesse sein, an Stelle der schematischen Werksangaben brauchbare Analysenwerte zu setzen.

[2] Nach im Gange befindlichen Untersuchungen über die Beeinflussung der Hahn'schen Kupferreaktion durch Kolloide.

[3] Sitzungsber. der bayer. Akad. d. Wissensch., Math. Nat.-Wiss. Abt., 227, 1933.

Sammelreferat.

Die Mikromethodik in der Warenprüfung.

Von

Edmund Grünsteidl.

I. Teil: 1918—1928.

(Eingelangt am 29. September 1934.)

Zum besseren Verständnis des Gesichtspunktes, nach dem die Wahl der in dieses Referat aufgenommenen Arbeiten getroffen wurde, sei vorerst der Begriff „Warenprüfung" näher umschrieben. In der Literatur findet man keine einheitliche Auffassung, sondern die Bezeichnungen „Warenprüfung" und „Materialprüfung" nebeneinander, oft auch synonym angewendet. Daß hier aber doch ein Unterschied besteht, sagt uns nicht nur das Gefühl, sondern das zeigt auch die Praxis und das öffentliche Recht, indem man manchenorts neben „Materialprüfanstalten" auch reine „Warenprüfanstalten" kennt. Der Unterschied tritt klar hervor, wenn man für das Fremdwort „Material" das deutsche Wort „Werkstoff" setzt. Unter Werkstoff versteht man ein Roh- oder Zwischenprodukt, das erst zum Fertigprodukt — zur Ware — gefertigt werden muß. Man wird also demgemäß die Materialprüfung auf die Roh- und Zwischenprodukte beschränken, während sich die Warenprüfung auf alle Fertigprodukte, die Gegenstand des Warenhandels sind, erstreckt. Dabei darf nicht übersehen werden, daß hier allenthalben Überschneidungen vorkommen, so daß die Grenze eben unmöglich starr gezogen werden kann. So sind z. B. gerade viele Rohprodukte

Gegenstand des Warenhandels und somit der Warenprüfung, wofür Beispiele aufzuzählen ganz unnötig ist.

Die Warenprüfung hat grundsätzlich folgende drei Arbeitsgebiete:

1. Die Untersuchung, ob irgendein Ding als Ware in Betracht kommt.
2. Die Prüfung eines Gegenstandes auf einen angeblich vorhandenen Warencharakter.
3. Prüfung eines Gegenstandes auf seine Wareneigenschaften.

Von den drei Gebieten ist das letzte — die Qualitätsprüfung — das wichtigste und auch vornehmlich bei diesem Referat berücksichtigt worden.

Die Warenprüfung gehört zum Teil in das große Gebiet der Analytik, im weitesten Sinne genommen. Der Vielheit und Verschiedenartigkeit ihrer Untersuchungsobjekte entsprechend, sind auch die angewendeten Methoden mannigfaltig, und es wird wenig analytische Arbeitsgebiete geben, die an Zahl und Verschiedenheit der Methoden auch nur annähernd an die Warenprüfung heranreichen.

Unter den vielen Methoden werden zweifellos solche einen Vorrang genießen, die die untersuchte Ware nicht verändern und ihr ihren Handelswert belassen. Gestatten die Methoden dann überdies noch die Durchführung der Untersuchung mit einem Minimum von Zeitaufwand, so daß Serienuntersuchungen in großer Zahl möglich sind, dann haben wir typische Warenprüfmethoden vor uns. Man sieht sofort, daß diesen Anforderungen die Mikromethodik im höchsten Maße genügt, so daß man ohne Übertreibung sagen kann, sie sei für die Warenprüfung geradezu prädestiniert. Gerade die Tatsache, daß man unter raffinierter Ausnützung aller gegebenen Möglichkeiten mikrochemische Spezialreaktionen von ganz spezifischer Wirkung ausarbeiten kann, die es gestatten, in einer Ware, ohne besondere Vorbereitungen und Trennungsmethoden, einen qualitätsbestimmenden Bestandteil nachzuweisen, geben ein beredtes Zeugnis für das Gesagte.

Betrachtet man demgegenüber die Zahl der für die Warenuntersuchung ausgearbeiteten Mikromethoden, so wird man feststellen müssen, daß diese im Verhältnis zu den unzähligen Untersuchungsobjekten sehr klein ist. Man kann für diese auffallende Erscheinung

verschiedene Gründe anführen, von welchen die folgenden zwei einer näheren Betrachtung wert sind. Es ist jedem Eingeweihten bekannt, daß die Ausarbeitung von Mikromethoden mehr ist, als eine bloße Verkleinerung entsprechender Makromethoden. Fehlerquellen, die in der Makroausführung ohne Einfluß bleiben, bekommen im Mikroverfahren größte Bedeutung, ja oft treten solche überhaupt erst zutage und müssen in langwierigen Versuchen beseitigt werden. Wenn dies schon bei der Ausarbeitung der klassischen — meist doch für reine Substanzen bestimmten — Mikromethoden der Fall war, um wieviel schwieriger werden da die Dinge bei den verschiedensten Waren liegen, die doch in den seltensten Fällen chemisch reine und einheitliche Produkte sind. Nur bei souveräner Beherrschung aller oft auch weit abliegender Fragenkomplexe wird man hier erfolgreich an die — mitunter recht langwierige — Lösung von Aufgaben herantreten können. Diese von manchen Mißerfolgen begleiteten Schwierigkeiten wirkten sicherlich hemmend auf die Entwicklung der mikromethodischen Warenprüfung. Der zweite Grund, der vor allem immer wieder von den meisten Praktikern gegen die Mikromethoden auf diesem Gebiet angeführt wird, ist der beinahe unausrottbare Glaube, daß bei den geringen, für eine Mikrountersuchung notwendigen Substanzmengen keine Durchschnittsproben erreichbar sind. Wenn man bedenkt, daß die Probenmenge von 5 g, die für eine Stickstoffbestimmung in einer Kohle notwendig sind, aus einem Muster stammen, das aus einer Waggonladung von 10.000 kg gezogen wurde, so kann man sich der Einsicht nicht verschließen, daß es belanglos ist, ob man die Verkleinerung auf 5 g oder 5 mg treibt.

Die Frage der Durchschnittsprobe

für Mikrobestimmungen wurde denn auch theoretisch und praktisch eingehend studiert. L. Strebinger und L. Radlmacher[1] stellten ähnliche Überlegungen, wie oben dargelegt, an und bewiesen an den Beispielen dreier Kohlenuntersuchungen, einer Nickelstahlanalyse und an Schwefelbestimmungen in Pyriten durch Verbrennung des Schwefels im Sauerstoffstrom nach Pregl, daß die Mikrobestimmungen an Genauigkeit den Makromethoden in keiner Weise nachstehen. Besonders eingehend wurde die Frage der Durch-

[1] Österr. Chem.-Ztg., **22**, 67.

schnittsproben für die Mikroanalyse von A. Benedetti-Pichler[2] untersucht. Verfasser weist in mathematischen Ableitungen rein theoretisch nach, daß bei Substanzgemischen von verschiedener Komponentengröße jedenfalls auch für Mikrobestimmungen Durchschnittsmuster erreichbar sind. Weitere theoretische Überlegungen beweisen auch, daß durch die Verkleinerung der Einwaage und der Bestimmungsgrößen durchaus keine Einbuße an der Genauigkeit der Methode eintritt, ja daß diese in manchen Fällen sogar gesteigert werden kann. Diese Überlegungen werden durch praktische Beispiele bestätigt. Über die Bereitung von Mikroproben ist zusammenfassend zu sagen, daß prinzipiell zwei Wege beschritten werden können:

1. Man löst eine größere Menge der Probe, füllt auf ein bestimmtes Volumen auf und führt die Bestimmung in einem aliquoten Teil der Lösung durch, ein Verfahren, das natürlich nicht in allen Fällen anwendbar ist.
2. Möglichst weitgehendes Zerreiben der Probe zu einem homogenen Pulver.

Die Faktoren, die in letzterem Falle auf das Zustandekommen einer richtigen Mikrodurchschnittsprobe einen Einfluß haben, faßt Verfasser folgendermaßen zusammen:

a) In erster Linie die Möglichkeit, das Material weitestgehend feinzureiben, denn für das Gewicht der einzelnen Teilchen kommt die dritte Potenz des Durchmessers derselben zur Auswirkung. Metalle und Legierungen wird man meistens nicht fein genug pulvern können, um in 5 mg eine Durchschnittsprobe erhalten zu können. In solchen Fällen wird es aber oft möglich sein, durch Zusammenschmelzen die Proben so weit zu homogenisieren, daß jedes Spänchen des Regulus bereits eine Durchschnittsprobe darstellt. Freilich wird aber zu beachten sein, daß der Regulus beim Abkühlen keine Seigerungserscheinungen zeigt. Metallaschen und andere Materialien, die einzelne Metallteilchen enthalten, wird man durch Zerkleinern und Mischen der Mikroanalyse für gewöhnlich nicht zugänglich machen können.

b) Die Dichte des Materials beeinflußt das Gewicht der einzelnen Teilchen nur als lineare Größe. Am ehesten ist zu berück-

[2] Ztschr. analyt. Chem., **61**, 305.

sichtigen, daß die verschiedenen Dichten der einzelnen Gewichtsbestandteile, wenn die Unterschiede im spezifischen Gewicht derselben sehr groß sind, zu Entmischungserscheinungen führen können.

c) Sehr große Härteunterschiede zwischen den einzelnen Gemischbestandteilen, wodurch der Fall eintreten kann, daß die härteren Teilchen durch Einbettung in die weichere Grundmasse der Zerkleinerung entzogen werden.

Wie die Arbeit von BENEDETTI-PICHLER zeigt, ist also die Frage der Durchschnittsproben für Mikroanalysen durchaus nicht so skeptisch zu beurteilen, wie es oft von Praktikern getan wird, anderseits ist es aber notwendig, im Interesse der Mikromethodik selbst ihre Grenzen zu erkennen und einzuhalten. Sicher ist, daß die Verbreiterung der Mikromethodik in der Warenprüfung noch verschiedentliche derartige Probleme aufzeigen und zur Lösung stellen wird, was schon mit Rücksicht auf den eingangs erwähnten Charakter der Warenprüfung zu erwarten ist.

Wie bereits erwähnt, hängt der Erfolg der Mikrowarenprüfung vielfach von der richtigen Wahl der Methoden ab. Nicht alle bekannten Verfahren sind auf die Warenprüfung übertragbar und häufig werden die Methoden erst geschaffen werden müssen. Daß natürlich die klassischen Mikromethoden, direkt oder modifiziert, zum unentbehrlichen Rüstzeug auch für die Warenprüfung gehören, steht fest. Auf sie sei hier im Zusammenhang nur allgemein hingewiesen, da sich eine eingehende Besprechung heute wohl schon erübrigt. Dort, wo sie für die Prüfung von Waren in Betracht kommen, sollen sie bei der speziellen Besprechung erwähnt werden.

Im folgenden seien einige Verfahren notiert, deren Anwendung in der Mikrowarenprüfung von Nutzen sein kann.

Die rasche und einwandfreie Filtration auch der feinstkörnigen Niederschläge ist für ein flottes Arbeiten, wie es in der Warenprüfung oft notwendig ist, Vorbedingung. Wohl stehen für diese Zwecke die Glassinter- und verschiedenen keramischen Filter zur Verfügung. Trotzdem sei auf das von J. GROSSFELD[3] angegebene Verfahren hingewiesen. Verfasser schlägt vor, den normal mit

[3] Ztschr. angew. Chem., **30**, 284, 20/11.

Asbest beschickten Gooch-Tiegel mit einer dünnen Aufschwemmung von mit Salzsäure gereinigter Infusorienerde zu dichten, wodurch selbst die feinsten Niederschläge zurückgehalten werden. Wo es nur auf das Filtrat ankommt, wird dieses Verfahren mit Erfolg angewendet und die Arbeitsgeschwindigkeit erhöht werden können. Die Veraschung organischer Substanzen wird man im allgemeinen nach den bewährten Verfahren von PREGL für den Mikro-Kjeldahl durchführen; wo man die nasse Verbrennung vermeiden und auch Platinschalen oder -tiegel mit Rücksicht auf geringe Probenmengen umgehen will, wird ein von A. SCHÖLLER[4] angegebenes Verfahren vorteilhaft angewendet werden können. Dabei wird die auf 5 bis 6 mm breiten Glasstreifen in flacher Schicht ausgebreitete Substanz in einem in ein Stativ eingespannten Jenaer Glasrohr mit kleiner Flamme verkohlt. Ein Kriechen der Substanz wird durch entsprechende Neigung des Rohres und kreisende Bewegung des Brenners vermieden. Die zurückbleibende Kohle läßt man unter Durchleiten von Sauerstoff im Rohr erkalten. Nach nochmaligem Erhitzen mit etwas größerer, jedoch noch leuchtender Flamme bringt man die Kohle rasch zum Verschwinden. Bei schwer zu veraschenden Substanzen wird die Prozedur günstigerweise noch einmal in der angegebenen Art unterbrochen.

Von allgemeinem methodischen Interesse sind auch die Angaben von E. M. CHAMOT und H. J. COLE[5] über die „Anwendung von Textilfasern in der qualitativen mikrochemischen Analyse". Verfasser führen aus, daß von Flachs, Baumwolle, Viskosekunstseide, Acetatkunstseide, Gelatineseide, Wolle, Mohär und natürlicher Seide letztere das gleichmäßigste, empfindlichste und stärkste Absorptionsvermögen für Indikatorfarbstoffe zeigt. Sie geben an, daß mit Lackmus eingefärbte Seidenfasern im Gegensatz zu mit Kongorot gefärbten für die Bestimmung von saurer und alkalischer Reaktion brauchbar sind, während diese nur für die Bestimmung der sauren Reaktion geeignet sind, da die blaue Farbe von Kongorot luftunbeständig ist. Wichtig ist auch die Erkenntnis der Verfasser, daß eine Differenzierung von anorganischen und organischen Säuren nicht durchführbar ist. Ganz allgemein kann gesagt werden, daß

[4] B., 55, 2191.

[5] Journ. of Ind. and Eng. Chem., 9, 969—971.

die Sensibilisierung der Fasern abhängig ist von ihrer Natur, Reinheit, Vorbehandlung, Reinheit der Indikatoren und deren Applizierung. Für die Mikrobeobachtung halten die Verfasser eine Länge der Faser von 5 mm am geeignetsten. In diesem Zusammenhang sei auch auf eine Arbeit von FRANZ STEIDLER[6] hingewiesen, in welcher in einem Abschnitt auch „Über den Pleochroismus natürlicher und künstlicher Fasern, welche mit Curcuma gefärbt sind," Untersuchungen angestellt wurden.

Die Bestimmung kristallisierbarer Substanzen nach ihrer Kristallform ist eine vielfach angewendete Methode, die zu den ältesten klassischen Verfahren der Mikroanalyse zählt und auch in der Warenprüfung einen breiten Raum einnimmt. GEORGE DENIGÉS gibt ein Verfahren an[7], um schwer kristallisierbare Substanzen durch eine „künstliche Kristallisation" rasch zum Kristallisieren zu bringen.

Besondere Eignung für die Warenprüfung haben ob ihrer kurzen Versuchsdauer die maßanalytischen Methoden, über die in den verschiedenen Lehrbüchern der Mikroanalyse ausführlich berichtet ist; da die Verfahren zum größten Teil auch für das referierte Gebiet anwendbar sind, erübrigt sich eine weitere Besprechung, und es sei nur auf eine „Methode der Mikromaßanalyse am Objektträger" hingewiesen, über die J. HELLMANN[8] berichtet hat.

Über eine „Praktische Methode zur Siedepunktbestimmung mit kleinen Substanzmengen" berichtet VIKTOR ARREGUINE[9], worauf mit Bezug auf die Prüfung verschiedener Mineralölprodukte aufmerksam gemacht sei. Mikro-Molekulargewichtsbestimmungen in den verschiedensten Ausführungsarten sind ebenfalls in den Lehrbüchern der Mikrochemie beschrieben. Über „Mikrokryoskopie", bei der das Molekulargewicht in Trinitrotoluol bestimmt wird, berichtet J. PASTAK[10].

Eine für die Mikroanalyse besonders wichtige Methode ist die Vakuum-Mikrosublimation. A. SCHÖLLER[11] berichtet über ein Verfahren, das direkt am Objektträger durchgeführt wird, wobei er

---

[6] Mikrochemie, **II**, 131.
[7] Mikrochemie, **III**, 33—37.
[8] Mikrochemie, **I**, 48.
[9] Ann. Chim. analyt. appl., **3**, 40—49.
[10] Bull. Soc. chim. France (4), **39**, 82—83.
[11] Ztschr. angew. Chem., **35**, 506—507.

zum Erwärmen einen Kupferblock verwendet, der in einer Bohrung ein Kontrollthermometer trägt. Diese Methode hat in der Folgezeit eine große Vervollkommnung erhalten, worüber im nächsten Sammelbericht eingehend zu referieren sein wird.

Große Bedeutung besitzt für die Warenprüfung auch die Kapillaranalyse, über die im Berichtsabschnitt René Dubrisay[12] allgemeine Mitteilungen macht und eine Vereinfachung der Methode von Dounan vorschlägt. Die Methode wird im speziellen Teil öfters erwähnt werden müssen. Auch sie hat in der Zeit nach der Berichtsperiode in verschiedener Weise eine Ausgestaltung erfahren.

Als einen neuen „allgemeinen analytischen Fortschritt" bezeichnet Robert F. le Guyon[13] eine von ihm „Zentrifugovolumetrie" benannte Methode, bei der in einem entsprechenden Gefäß das Fällungsmittel so lange zugesetzt wird, bis nichts mehr ausfällt.

Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration hat vielfach ihre Ausgestaltung zur Mikromethode gefunden. J. Howard Brown[14] berichtet über eine „kolorimetrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration geringer Flüssigkeitsmengen", wobei er in der Lage ist, durch Verwendung ganz kleiner, flacher Glasgefäße, die auf einer Milchglasplatte betrachtet werden, die Bestimmung in 1 bis 2 Tropfen der Probeflüssigkeit vorzunehmen. Ein Mikrokolorimeter zur mikroskopischen Bestimmung von p_H beschreibt Fred Vlès[15], der den Apparat zur Bestimmung der intrazellulären Reaktion heranzog. B. Soloniew[16] berichtet über eine „Mikroelektrode zu gleichzeitiger p_H-Bestimmung in vielen und verschiedenen Objekten". Er nimmt die Messung in Flüssigkeitstropfen vor, die sich auf einer Glasplatte befinden, über die eine Glasglocke gestülpt ist, welche die Platinelektroden trägt. Die Tropfen sind durch Agar-Agar-Röhrchen mit KCl-Lösungen mit der KCl-Elektrode verbunden. Joseph Hall Bodine und Daniel E. Fink[17] geben ein „einfaches Mikrogefäß mit Elektrode zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in kleinen Flüssigkeitsmengen" an.

[12] Moniteur Produits chim., **9**, Nr. 9, 4—7.
[13] Ztschr. analyt. Chem., **72**, 387.
[14] Journ. of Lab. and chim. med., **9**, 239—244.
[15] C. R. soc. de biologie, **94**, 879—81.
[16] Biochem. Ztschr., **167**, 54—57.
[17] Journ. Gen. Physiol., **7**, 735—740.

Einen Beitrag zur Steigerung der Empfindlichkeit der Boraxperlenprobe liefert Josef Mika[18]. Er erhöht die Empfindlichkeit der Probe um eine Dezimalstelle, indem er die Boraxperle zu einem 0,2 mm dicken Faden auszieht und denselben in axialer Richtung bei entsprechender Vergrößerung betrachtet.

Vorrichtungen zum Messen kleinster Flüssigkeitsmengen werden verschiedentlich angegeben. A. Bolland[19] berichtet über ein Mikrovolumenometer, mit dem Flüssigkeitsvolumen bis auf ein Millionstel eines Kubikzentimeters genau bestimmt werden können. J. W. Trevan[20] beschreibt einen Apparat zur Messung kleiner Flüssigkeitsmengen, der aus einer Spritze von 1 ccm Inhalt besteht, deren Stempel mit einem in $^1/_{100}$ mm kalibrierten Mikrometerknopf verbunden ist. Maurice Nieloux[21] berichtet über den Gebrauch der Corruc-Cottet-Pipette zur Messung kleiner Volumina in der Mikroanalyse. Die Vorrichtung besteht aus einem mit zwei ampullenähnlichen Erweiterungen versehenen Kapillarrohr und ermöglicht Messungen von 0,05 bis 0,1 ccm. Ein „Volumenometer" für die Mikroanalyse beschreibt auch F. Sautier[22].

C. C. Kiplinger[23] beschreibt ein „Oberflächentensimeter für kleine Flüssigkeitsmengen", das mit 1 bis 2 Tropfen arbeitet und zur Identifizierung verschiedener Substanzen herangezogen werden kann.

Über ein neues Mikrokolorimeter und dessen Anwendung berichtet Hans Kleinmann[24]. Ein „Schublehrenkolorimeter und seine Anwendung auf die Bestimmung kleinster Mengen NH_3, NO_3, Pb und Fe" beschreibt August L. Bernoulli[25]. Der Apparat hat den Vorzug, die Bestimmung in jedem beliebigen Gefäß durchführen zu können. Das zu absorbierende Lichtbündel wird zwischen zwei, wie die Backen einer Schublehre, auf einem Maßstabe bewegliche Reflexionsprismen durch die zu kolorimetrierende Flüssigkeit geführt. In der gleichen Arbeit gibt Verfasser ein „Inversionsverfahren" an, das

[18] Kolloidchem. Beih., **23**, 309—312.
[19] Roczniki Chemji, **1**, 147.
[20] Lancet, **202**, 786; C., **1922**, IV, 781.
[21] Bull. Soc. Chim. Biol., **7**, 750—752.
[22] Chimie et Industrie, **16**, 218.
[23] Journ. Amer. chem. Soc., **42**, 472—476.
[24] Ztschr. f. Biochem., **179**, 276 u. 287.
[25] Helv. chim. Acta, **9**, 827—840.

mit nur 2 ccm und 0.002 mg Substanz arbeitet und genaue Eisenbestimmungen auszuführen gestattet.

Einen „Mikrotrübungsmesser" gibt O. E. Couklin[26] an, bei dem der Probetropfen zwischen eine horizontale Glasplatte und eine mit der konvexen Seite aufliegende Plankonvexlinse gebracht wird. Durch dieses optische System wird ein durch den Mittelpunkt gehender Leuchtfaden einer kleinen Glühlampe betrachtet. Der Abstand zwischen dem Mittelpunkt und dem Punkt der Linse, wo der Leuchtfaden infolge der zunehmenden Schichtdicke unsichtbar wird, wird zur Berechnung der relativen Trübung herangezogen. Die Beobachtung wird mit einer Registriervorrichtung unter dem Mikroskop vorgenommen und kann unter anderem zur Prüfung von Molkereiprodukten, bei der Bestimmung der Deckkraft von Farben und Glasuren und der Prüfung der Feinheit von Pigmenten verwendet werden.

Ein „Mikroviskosimeter" vom Saybold-Typ haben M. Rogers und Linden R. Adkins[27] konstruiert. Der Apparat gestattet, mit nur 0,5 cmm Öl zu arbeiten.

Da dem Nachweis von Stickstoff und Nitraten in der Warenprüfung vielfach besondere Bedeutung zukommt, seien diesbezügliche Verfahren im folgenden zusammengestellt, wobei die Methoden der klassischen Mikroanalyse als bekannt vorausgesetzt werden.

Al. Jonescu und C. Harsovescu[28] haben ein auf dem Objektträger ausführbares Verfahren zum mikrochemischen Nachweis von Stickstoff in mineralischen und organischen Substanzen angegeben. Verfasser setzen den Stickstoff als Ammoniak nach dem Verfahren von Varrentrapp in Freiheit, leiten dasselbe in einen Tropfen einer Lösung von Pikrinsäure in Äthylmalonat, bezw. Alkohol mit 5% Glycerin, worauf sich gelbe, quadratische Prismen bilden, die unter dem Mikroskop beobachtet werden können. Verfasser geben auch eine quantitative Ausführungsart an.

Eine interessante Ausführungsart des Nachweises von Nitraten in vegetabilischen und animalischen Materialien mit Diphenylamin geben Th. Sabalitschka und C. Schmidt[29] an. Dadurch, daß sie

[26] Journ. Opt. Soc. Americ., **10**, 573—580.
[27] Ind. eng. Chem., **20**, 742.
[28] Bull. Soc. de Chimie din Romania, **4**, 61—65.
[29] Ber. d. deutschen Pharm. Ges., **33**, 181.

Reaktionen im hängenden Tropfen ausführen, wird das durch die konzentrierte Schwefelsäure bedingte Auftreten einer störenden Dunkelfärbung vermieden. Nach den Verfassern gibt man die zu untersuchende Substanz auf ein Uhrglas etwas außerhalb der Mitte, daneben einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure. Durch Schiefhalten des Uhrglases verhindert man ein Berühren der Probe durch die Schwefelsäure. Auf ein zweites Uhrglas setzt man einen Tropfen Diphenylamin und deckt das erste damit zu. Nunmehr bringt man die Probe durch Neigen mit Schwefelsäure in Berührung, worauf bei Gegenwart von Nitrat nach einiger Zeit im hängenden Tropfen des Diphenylamins eine Blaufärbung auftritt. Jodide und Bromide stören bei geeigneten Maßnahmen nicht, dagegen aber Chromat und Chlorid nebeneinander, in welchem Fall das Chromat entfernt werden muß. Hans Wolf und Erich Hagmann[30] schlagen zum Nachweis von Nitrat 2,4-Diamino-6-oxy-pirimidin vor und bemerken, daß diese Reaktion durch kein anderes Anion gestört wird.

B. Foresti[31] hat die Salpetersäurereaktion von Schmidt und Lumpp[32] untersucht und einer Kritik unterzogen. 2-, 6-, 8-Naphthaldisulfosäure und 2-, 6-, 8-Aminonaphthalsulfosäure, Schaffers Säure und Cleves Säuren verwendet Ivor G. Nixon[33] zum Nitratnachweis. Die genannten Reagenzien geben eine intensiv weinrote Färbung. Eine neue Farbreaktion der Salpeter- und salpetrigen Säure mit symmetrischem Diäthyldiphenylamylharnstoff schlägt Luis Desvergnes[34] vor. Das Reagens gibt mit Salpeter- oder salpetriger Säure bei Gegenwart von Schwefelsäure, konzentriert, eine himbeerrote Färbung (Empfindlichkeit 1 : 250.000). In konzentrierter Schwefelsäure weist James Wilson[35] Salpetersäure oder Nitrate mit 1,5 Dioxyanthrachinon durch den Umschlag der roten Farbe des Reagens in Gelb nach. Zur Unterscheidung von Nitrat und Nitrit verwendet Lad. Ekkert[36] Resorcin-Schwefelsäure. Eine schwefelsaure Lösung von Diaminophenol ziehen D. Buznea und

[30] Ztschr. angew. Chem., **37**, 195—196.
[31] Gazz. chim. Ital., **52**, I, 278—285.
[32] B., **43**, 787, 794.
[33] Chem. News, **121**, 261—262.
[34] Ann. Chim. analyt. appl., **6**, 102—106.
[35] Journ. Soc. Chem. Ind., **44**, T. 438.
[36] Pharmaz. Zentralhalle, **66**, 733—734.

R. Cernatesco[37] zum Nachweis von Salpetersäure und deren Salzen heran, mit welchen eine rote Färbung entsteht. Es gelingt, noch 0,006 mg Salpetersäure in 1 ccm nachzuweisen. Nitrite geben die Reaktion nicht. HCl, Pt, Br und HJ stören die Reaktion, HCN und HCNS dagegen nicht. Eine Probe zum Nachweis von Nitrat neben Nitrit gibt Alan H. Ware[38] an. Quantitative mikrochemische Bestimmungen stammen von Feliks Rogozinski[39], der die Methode von Illsch auf Mikroverhältnisse überträgt, und von E. Tassily und R. Savoire[40], welche die Bestimmung spektrophotometrisch vornehmen. „Eine neue Farbenreaktion für den Nachweis von salpetriger Säure" teilt As. Zlataroff[41] mit. Er verwendet zur Reaktion Neutralrot, das bei Gegenwart von NO_2 sofort eine Blaufärbung gibt. 0,05 mg salpetriger Säure in 1 Liter sind nach Verfasser noch nachweisbar. Die Neutralrotreaktion wurde von H. Stoof[42] überprüft. Verfasser fand, daß die Reaktion nur in phosphorsaurer Lösung einwandfrei funktioniert, während dies in salz- oder schwefelsaurer Lösung nicht der Fall ist.

Metalle und Legierungen.

Auf die zum Rüstzeug der klassischen Mikrochemie gehörenden Metallnachweise soll im Rahmen dieses Referats nicht näher eingegangen werden. Sie können in jedem Lehrbuch nachgelesen werden. Ihre sinngemäße Anwendung ist auch in der Mikrowarenprüfung unerläßlich und die Möglichkeiten durch Kombinationen und Modifikationen sind ganz außerordentliche.

Den großen Vorteil, den die Mikroanalyse bei der Untersuchung von Metallen und Legierungen gewährt, bespricht Kurt Zepf[43] an dem Beispiel der Trennung von Eisen, Aluminium, Chrom, Mangan, Kobalt, Nickel, Zink, Barium, Strontium und Calzium. Diese stattliche Reihe kann ohne Anwendung von $(NH_4)_2S$ in einer knappen halben Stunde mikroanalytisch bewältigt werden.

---

[37] Ann. scient. Univ. Jassy, **14**, 302—304.

[38] Analyst, **52**, 332—334.

[39] Bull. Internat. de Acad. Polonaise d. Sciences et Lettres, Serie A, **1926**, 129—132.

[40] Compt. rend. Acad. Sciences, **183**, 887—888.

[41] Ztschr. analyt. Chem., **62**, 384.

[42] Ztschr. analyt. Chem., **64**, 272.

[43] Metallbörse, **13**, 652—653.

Eine „mikrooptische Analyse der Metalle" beschreibt A. Bolland[44]. Das Verfahren beruht darauf, daß man einige Tropfen der betreffenden Metallsalzlösung am Objektträger eindampft, mit einer Flüssigkeit vom bekannten Brechungsindex deckt und unter dem Polarisationsmikroskop betrachtet. Alle Kristalle, deren Brechungsindex dem der Flüssigkeit gleich ist, werden vollkommen oder teilweise unsichtbar werden, je nachdem, ob es sich um iso- oder anisotrope Kristalle handelt. Durch die Verwendung entsprechender Deckflüssigkeiten kann man die einzelnen Kristalle zum Verschwinden bringen und so differenzieren.

Über die „mikroskopische Metallographie" berichtet G. Seigle[45].

Eine „Mikroelementaranalyse von Roheisen" beschreibt A. Cowan[46]. Verfasser beschreibt die Gewinnung von geeigneten Schliffen, an welchen man den Schwefel-, Phosphor- und Graphitgehalt in diesen Eisensorten genau abschätzen kann. Auf die große Bedeutung der Mikromethoden auf dem Gebiete der Eisen- und Stahlanalyse weist Wilke[47] hin. Henry L. Smith und J. H. Cook[48] geben eine Methode zur Bestimmung sehr kleiner Mengen Eisen an, die ganz allgemein anwendbar ist und vom Referenten z. B. mit geringfügigen Modifikationen zur Fe-Bestimmung im Wasser mit Erfolg verwendet wurde. Das Verfahren, das für Fe-Mengen von nicht mehr als 5 Teilen auf eine Million bestimmt ist und mit zirka 1 g Substanz arbeitet, beruht im Prinzip darauf, daß die Rhodanidfärbung in einem Gemisch von Amylalkohol und Äther (5 : 2) angereichert wird. Bei eisenfreien Reagenzien (Blindprobe!) kann noch 0,001 mg Fe in 1 g Substanz bestimmt und weniger noch erkannt werden. Bei SiO_2, Silikaten, Wismut und Zn-Verbindungen sind von den Verfassern besondere Ausführungsarten bekanntgegeben worden. Über die Bestimmung kleiner Kupfermengen in Stahl, die bekanntlich die Qualität maßgebend beeinflussen, berichtet J. D. Armour[49]. Meloin und B. Danheiser[50] geben einen schnellen

[44] Journ. Pharm. de Belgique, **3**, 1—4, 2/1.
[45] Science mod., **4**, 219—224, 323—327.
[46] Iron coal Trades Rev., **115**, 679.
[47] Gießerei-Zeitung, **24**, 367—368.
[48] Analyst, **51**, 503—510.
[49] Chemist-Analyst, **45**, 3—5.
[50] Chem. Metallurg. Engineering, **23**, 770, 20/10.

Nachweis von Nickel in Stahl an. Es werden einige kleine Spänchen auf einem Uhrglas mit einem Tropfen Salpetersäure (d = 1,42) durch eine halbe Minute, eventuell unter Erwärmen, behandelt. Dann setzt man einen Tropfen von folgendem Dimethylglyoximreagens zu: 5 g Zitronensäure, in 90 ccm NH_3 (d = 0,90) gelöst, wozu 10 ccm einer 1%igen alkoholischen Dimethylglyoximlösung zugesetzt werden. Nach Aufhören der Reaktion wird unter dem Mikroskop beobachtet, wobei rosa Nadeln auf wenig und ein rosa gefärbter Brei auf viel Nickel schließen lassen.

Eine interessante Methode zur Trennung von Nickel und Kupfer vom Eisen vernickelter oder verkupferter Eisenwaren hat H. Koelsch[51] angegeben. Er baut auf seinen Patenten (D. R.-P. Nr. 319.855 und 330.131) auf, worin festgestellt wird, daß metallisches Eisen durch Nitritionen in neutraler Lösung oder in Lösungen, die H-Ionen in geringer Konzentration enthalten, passiv wird. Verfasser schlägt vor, in salpetriger Säure lösliche Überzugsmetalle von Eisen mit einer heißen, mit Essigsäure angesäuerten Natriumnitritlösung abzulösen. Das Eisen wird dabei nicht in Lösung gehen, solange noch Nitritionen vorhanden sind. Da die bisher bekannten Lösungsmittel auch das Eisen lösten, wodurch umständliche Trennungsoperationen notwendig waren, bedeutet die neue Methode eine wesentliche Verbesserung, die bei Mikrountersuchungen sehr vorteilhaft anzuwenden ist.

Große Bedeutung kommt mit Rücksicht auf die verschiedenen sanitären Vorschriften der Bestimmung von Blei in der Warenprüfung zu. A. Necke, P. Schmidt und M. Klostermann[52] geben eine kolorimetrische Bestimmung für kleinste Pb-Mengen mit Tetramethyldiamidophenylmethan an. Die dabei auftretende Blaufärbung gestattet noch den Nachweis von 0,005 mg Blei. J. Kuhlmann und J. Grossfeld[53] haben eine Halbmikrobestimmung für den Bleigehalt in Blei-Zinn-Legierungen ausgearbeitet. Sie lösen 10 bis 40 mg der Legierung in $HCl + HNO_3$, verdampfen zur Trockene, lösen in 25 ccm siedendem H_2O, fällen nach dem Erkalten mit 25 ccm einer $K_2Cr_2O_7$-Lösung (1,364 g/l) unter Zusatz von 1 ccm 10%iger Natriumacetatlösung. Am folgenden Tage wird durch ein Kieselgur-

[51] Ztschr. analyt. Chem., **60**, 240.

[52] Dtsch. med. Wochenschrift, **52**, 1855—56.

[53] Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel, **49**, 270—276.

Filtrierpapier (siehe S. 251) filtriert und nach gehörigem Auswaschen mit heißer Salzsäure gelöst. 50 ccm Filtrat werden nach Zusatz von 10 ccm 25%iger HCl- + 10 ccm 10%iger KJ-Lösung mit 1/100-n-$Na_2S_2O_3$-Lösung titriert. Größere Mengen von Fe werden durch Erhitzen mit Natriumacetatlösung entfernt.

A. Drogseth, H. Engelmann und W. Guerther[54] geben eine Methode zur mikroskopischen Feststellung von Blei, Zinn und Eisen in Messing an, indem sie neben den α- und β-Kristallen eine dritte selbständige Kristallart nachweisen. R. Rippaux hat eine Methode ausgearbeitet, um auf Grund der verschiedenen Löslichkeit von $ZnPy_2(SCN)_2$ und $CuPy_2(SCN)_2$ in Wasser Zink und Kupfer mikrochemisch zu trennen.

Eine bedeutende Rolle spielt in manchen Warengruppen die Prüfung auf einen eventuellen Arsengehalt, wobei, der Natur der Verunreinigung entsprechend und infolge des Zwanges zum Nachweis kleinster Mengen, seit jeher die mikrochemische Methodik im Vordergrund stand. Aus der großen Zahl der bekanntgewordenen Methoden seien im folgenden nur solche, die für die Warenprüfung von Belang sind, herausgegriffen.

„Eine Probe auf Arsen für Fabriklaboratorien", die auf dem Verfahren der Brit. Pharmakopoe (Gutzeit'sche Probe) gründet, gibt J. E. Beck[55] an. I. Billeter[56] bringt einen „Beitrag zum Nachweis minimaler Arsenmengen"; die angegebene Methode gestattet noch den Nachweis von 1 millionstel Milligramm. Über den „Mikrochemischen Nachweis von Arsen" berichten auch A. Prutti und E. Boggio-Lera[57]. Eine „kolorimetrische Bestimmung des Arsens mit Chininmolybdat" beschreibt D. Chouchak[58]. Die besten Bedingungen für diese Bestimmung sind bei einem Arsengehalt zwischen 0,008 und 0,035 mg in 25 ccm gegeben. Es wird gegen eine Vergleichslösung von 0,02 mg As in 25 ccm kolorimetriert, wobei die Gegenwart von P_2O_5, freier Säure, der Salze von Antimon, Wismut, Kupfer, Quecksilber und anderen störend wirkt. Liegt Arsen in organischer Bindung vor, so muß diese zuerst zerstört

[54] Ztschr. f. Metallkunde, **13**, 238—243.
[55] Chem. Trade Journ., **71**, 670.
[56] Helv. chim. Acta, **1**, 475, und **6**, 258—259.
[57] Gazz. chim. Ital., **52**, I, 48—55.
[58] Ann. Chim. analyt. appl., **4**, 138—142.

werden, da jenes als As_2O_3 zur Bestimmung kommen soll. Das Verfahren gestattet, noch 0,00002 mg Arsen nachzuweisen.

Über ein kolorimetrisches Verfahren zur Arsenbestimmung berichten auch William Ringrose, Gelston Atkins und Edith Gertrude Wilson[59] in einer Arbeit, in der auch die Bestimmung sehr kleiner Mengen von Silicium und Phosphor beschrieben wird.

Eine „nephelometrische Bestimmung geringer Mengen von Arsenik" haben Maurice Delavilla und Jeanne Belin[60] ausgearbeitet; sie können mit dem Nephelometer von Baudoin und Benard noch 0,0005 mg As_2O_3 cem nachweisen. Ernst Deussen weist nach, daß der Arsennachweis des D. A. B. 5 durch Verwendung von Kalziumhypophosphit an Stelle des Bettendorff-Reagens bedeutend empfindlicher gestaltet werden kann. Ein „neues Verfahren der Arsenbestimmung" gibt J. Cribier[61] an. Er benützt die durch AsH_3 auf Sublimatpapier hervorgerufene Färbung, die durch Behandeln mit Kaliumjodidlösung als Braunfärbung haltbar gemacht wird, um noch 0,0001 mg Arsen zu erkennen. Schwefelwasserstoff und gewisse Phosphorverbindungen stören und müssen mit $KMnO_4$ oxydiert werden, wonach der Überschuß an Permanganat mit H_2O_2 zu zersetzen ist. Einen „Nachweis von Arsenik", der als guter Ersatz für die Marsh'sche Probe dienen kann, hat M. Deuyster[62] veröffentlicht. Er gestaltet die Probe von Mayençon und Bergeret[63] durch Zersetzung des AsH_3 in einem Reduktionsröhrchen ungefähr doppelt so empfindlich, so daß noch 0,0005 mg As_2O_3 nachweisbar sind.

Einige spezielle Arsennachweise werden noch in den entsprechenden Abschnitten erwähnt werden.

Glas und Keramik.

In der Glasanalyse und der Prüfung von Glaswaren haben sich Mikromethoden während der Berichtsperiode noch sehr wenig einbürgern können. Etwas häufiger findet man derartige Verfahren in der Prüfung von Glasuren, während in der Keramik bereits die An-

[59] Biochem. Journ., **20**, 1223—27.
[60] Bull. Soc. Chim. biol., **9**, 91—93.
[61] Journ. Pharm. et Chim., **24**, 241—246.
[62] Pharm. Tijdschrift voor Nederlandsch Indie, **2**, 285—287.
[63] Siehe Kolthoff, Pharmac. Weekbl., **59**, 334.

sätze zu einer eigenen Methodik, die sich von der Mineralogie herleitet, konstatiert werden können.

Es unterliegt natürlich keinem Zweifel, daß die klassischen Methoden der chemischen Mikroanalyse in der Glasprüfung ohne weiteres anwendbar sind, um bestimmte qualitätsgebende oder -beeinflussende Bestandteile nachzuweisen. Elemente, wie K, Na, Ca, Pb, B, Mn usw., können unschwer mit Mikromethoden nachgewiesen und bestimmt werden. So bespricht Rudolf Schmidt[64] in einem Aufsatz „Die Anbahnung neuer Wege in der Glasanalyse während der beiden letzten Jahre" die Anwendung der Mikroanalyse. „Über die Prüfung von Glas und Porzellan auf Arsengehalt" berichtet Georg Lockemann[65]. Er kocht die zu prüfenden Stücke mit As-freier Natronlauge aus, neutralisiert, schlägt das As mit Ferrilösung und Ammoniak nieder, worauf der Niederschlag im Marsh geprüft wird. Der As-Gehalt von Jenaer Gläsern wird mit zirka 0,4%, von gewöhnlichen Gläsern mit 0,003% bis 0,01% angegeben. Aus der mikroskopischen Struktur der Oberfläche mattierter Gläser kann Karl Hesse[66] Schlüsse ziehen auf das Mattierungsverfahren, auf die Zusammensetzung des Glases und die chemische und physikalische Beschaffenheit des Mattierungsmittels.

Nur bedingt mikromethodisch kann das Verfahren von G. W. C. Kaye und W. F. Higgins[67], Gläser auf Blei- und Natriumgehalt mit einem eigens konstruierten Röntgenapparat zu prüfen, genannt werden.

Bei der Untersuchung von Glasuren und Emaillen können Mikromethoden zweifellos wertvolle Dienste leisten. Wegen ihrer grundsätzlichen Bedeutung für die Methodik derartiger Untersuchungen seien vorerst zwei Arbeiten älteren Datums angeführt. Eine einfache qualitative Probe gibt Robert D. Landrum[68] an: Ein mit Fluorwasserstoffsäure getränktes Stückchen Filtrierpapier wird durch einige Minuten auf die Probe aufgelegt und dann mit den anhaftenden Emailteilchen in einer Platinschale ausgewaschen.

[64] Sprechsaal, **57**, 240—243.
[65] Keram. Rdsch., **34**, 815—816.
[66] Glastechn. Ber., **3**, 33—39.
[67] Journ. Scient. Instruments, **2**, 164—168.
[68] Chem. News, **103**, 28 (1911).

Die Lösung wird mit H_2S auf Blei geprüft. J. GRÜNWALD[69] dagegen befeuchtet einen kleinen Teil der Oberfläche mit konzentrierter Salpetersäure, erhitzt bis zum Verdampfen und setzt dann einige Tropfen Wasser und die gleiche Menge Kaliumjodidlösung zu. Die Anwesenheit von Blei wird an der auftretenden Gelbfärbung des gebildeten Bleijodids erkannt. Neueren Vorschriften gemäß wird zur Lösung des Bleies Essigsäure verwendet und die Lösung mit Kaliumjodat oder Kaliumchromat geprüft, wobei jedoch mitunter der entsprechende Niederschlag ausbleibt. M. C. DEBRUN[70] gibt eine Vorschrift an, die diesem Übelstand abhelfen soll. Nach ihm dampft man die essigsaure Lösung nach der Zugabe von Kaliumjodat oder -chromat unter Zufügen von 5 bis 6 Tropfen konzentrierter Salpetersäure zur Trockene ein und wiederholt den Vorgang nach dem Befeuchten mit 5 ccm siedenden Wassers. Der Rückstand wird mit 15 ccm siedendem Wasser aufgenommen und durch ein glattes Filter in einen 50-ccm-Meßkolben filtriert und ausgewaschen. Nach dem Erkalten füllt man auf und versetzt 10 ccm davon mit 5 Tropfen einer 10%igen Kaliumjodidlösung und weitere 10 ccm mit 5 Tropfen neutraler Kaliumchromatlösung. 1 Teil Blei in 30.000 Teilen gibt innerhalb 15 Minuten und 1 Teil in 100.000 Teilen erst nach 15 Minuten eine Färbung, Fällung jedoch nach 2 Stunden.

Die Mikromethoden zur Untersuchung keramischer Produkte sind naturgemäß stark von den mineralogischen Methoden beeinflußt. Auch hier müssen aber die rein chemischen Mikromethoden in sinngemäßer Anwendung erfolgreich anwendbar sein und z. B. den lokalen Nachweis verschiedener Elemente ermöglichen. Zu diesem Zweck sind z. B. Anfärbemethoden bereits ausgearbeitet worden. HUGO HERMANN erbringt so z. B. einen lokalen Nachweis der Tonerde, indem er die Probe, in einer Platinspirale befestigt, in einen Pt-Tiegel einhängt, auf dessen Boden sich einige Kristalle (10 bis 30 mg) Fluorammonium befinden. Der bedeckte Tiegel wird in ein kleines, mit einem Uhrglas bedecktes eisernes Luftbad eingestellt und zuerst schwach und dann durch eine halbe Stunde auf 100 bis 150° erhitzt. Es bildet sich ein zarter Anflug von Aluminiumfluorid, der mit

[69] Österr. Chem.-Ztg., **8**, 46 (1905).
[70] Ann. falsific., **17**, 467.

Alizarin angefärbt werden kann. Eine „mikroskopische Untersuchung von Steingut mit Hilfe der Färbemethode" hat ALFONS SCHOBLIK[71] ausgearbeitet. Durch Färbung mit Methylenblaulösung (0,2 T. auf 10 T. Alk. und 30 T. Wasser) werden sowohl in der gepulverten Masse wie in den gebrannten Stücken Quarz, Tonsubstanz und Feldspat festgestellt und ungefähr bestimmt. Der gleiche Autor[72] berichtet weiter über die Untersuchung verschiedener Produkte durch Anfärben mit Anilinfarben. EDUARD STEINHOFF und FRITZ HARTMANN[73] veröffentlichten „ein neues Verfahren zur Prüfung feuerfester Stoffe durch Anfärben". Die Probestücke werden durch zirka 24 Stunden mit $AlCl_3$-haltiger konzentrierter Salzsäure angeätzt, worauf sie mit säureechten Farbstoffen, wie Methylenblau und Anthropurpurin, angefärbt werden. Die mikroskopische, mitunter auch makroskopische Untersuchung läßt dann die verschiedenen Brennfehler erkennen.

„Die mikroskopische Erkennung verrauchter Steingutglasuren" beschreibt ALFONS SCHOBLIK[74], wobei folgende Fälle behandelt werden: Glasuren mit Einschluß von gasförmigen Kohlenstoffverbindungen, Glasuren mit Metallausscheidungen und solche mit Einschlüssen elementaren Kohlenstoffs. „Ein Prüfverfahren auf nachträgliche Brennschwindung" hat D. H. JONES[75] aufgestellt. Obwohl es sich hier nicht mehr um eine reine Warenprüfungs-, sondern schon um eine Materialprüfungsmethode handelt, sei sie dennoch als Beispiel eines ausgesprochenen physikalischen Mikroverfahrens angeführt. Auf einem Probekörper werden paarweise nahe an den Rändern mittels Kreissäge parallele Linien eingeschnitten, deren Abstände vor und nach dem Brennen mikroskopisch gemessen werden. Um über den Feinbau keramischer Produkte Aufschluß zu erhalten, werden die Untersuchungen meistens an Dünnschliffen durchgeführt. Dies ist nach F. HAUSER[76] nicht immer notwendig, da auch die Mikroskopie im auffallenden Licht häufig wertvolle Erkenntnisse vermittelt. Über die Mikrountersuchung feuerfester Materialien be-

[71] Keram. Rdsch., **32**, 286—287.
[72] Keram. Rdsch., **33**, 430—431.
[73] Stahl u. Eisen, **45**, 437—445.
[74] Keram. Rdsch., **32**, 498—500.
[75] Gas Journ., **158**, 840—844.
[76] Keram. Rdsch., **33**, 813—815.

richtet W. J. Rees[77], wobei er auch die Unterscheidung von Quarz, Tridymit und Kristobalit bespricht. Mikroskopische Untersuchungsmethoden für Silica- und Dinassteine gibt J. E. Hibsch an[78]. Er untersucht unter dem mineralogischen Mikroskop und findet das Gefüge der Steine maßgebend für ihre Güte. Eine interessante „Methode zur Schnellbestimmung der freien Kieselsäure im Feldspat durch mikroskopische Untersuchung" beschreibt Leon Schaetzer[79].

Farben und Lacke.

In der Untersuchung der Farbstoffe eröffnet sich den Mikromethoden ein weites Feld, mag es sich nun um natürliche oder künstliche, um anorganische oder organische Produkte handeln. Der Nachweis der Natur von äußerlich gleichartigen Farbstoffen wird in kürzerer Zeit und mit geringerem Materialaufwand ebenso einwandfrei durchgeführt werden können, wie der Nachweis qualitätsbeeinflussender Beimengungen und Verunreinigungen. Da es sich in den meisten Fällen um wohldefinierte chemische Verbindungen oder Gemische derselben handelt, können auch die klassischen Methoden der Mikroanalyse in der Mehrzahl der Fälle direkt übernommen werden. Aber auch für die Vorbereitung angeriebener streichfertiger Farben stehen in den verschiedenen Mikroextraktionsapparaten oder für ganz kleine Mengen in den normalen Arbeitsmethoden am Objektträger die verschiedensten Möglichkeiten zur Verfügung. Ähnliches gilt auch für die Untersuchung organischer Farbstoffe. Trotzdem hat sich die Anwendung der Mikromethoden für die Untersuchung der vorliegenden Warengattung in der Berichtsperiode noch nicht voll durchsetzen können.

Henry Green[80] behandelt „die Mikrochemie von weißen Farbstoffen und Füllstoffen, welche in Farben gemischt vorkommen" und gibt eine Methode zur Entfernung des Bindemittels an. Er bestimmt die Pigmente hauptsächlich nach Aussehen und Größe der Teilchen und berichtet auch über die Erkennung verschiedener Füllstoffe. Edward O. Dunkleg[81] gibt folgende „Schnellmethode zur

[77] Trans. Faraday Soc., **21**, 293—296.
[78] Feuerfest, **2**, 93—95, 113—117.
[79] Comptes rendus 6. Conf. Internat. Chimie Bucarest 1925, 373—389.
[80] Ind. and Engin. Chem., **16**, 677—680.
[81] Ind. and Engin. Chem., **17**, 890.

Unterscheidung von Zinkoxyd und Lithoponarten" an. Die Probe wird mit einer mit HNO_3 angesäuerten $AgNO_3$-Lösung behandelt. Lithopone geben dabei schwarzes Silbersulfid, während bei Zinkweiß die Färbung natürlich ausbleibt. Über „eine mikroskopische Prüfung von Lithoponen und Zinkweiß" berichtet ebenfalls Charlos A. Butscher[82], Lithopone sollen keinen natürlichen Baryt enthalten, da sonst die Deckkraft ungünstig beeinflußt wird. S. Stewart[83] hat eine Methode ausgearbeitet, den Gehalt natürlichen Schwerspates in Lithoponen auf mikroskopischem Wege nachzuweisen.

In der Zeit des Rohstoffmangels nach dem Kriege machte sich häufig die unangenehme Erscheinung des Verfärbens weißer Lithoponanstriche bemerkbar. A. Lauffs[84] fand den Grund dafür in einem geringen Mangangehalt verschiedener Lithopone, die mit Tetralin, das als Terpentinersatz verwendet wurde, eine Rosafärbung bekamen. Er arbeitete, auf dieser Tatsache fußend, einen empfindlichen Mangannachweis in Lithoponen aus, indem er die Probe mit Tetralin versetzt und auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft. Ein Mangangehalt von 0,005% gibt noch eine deutliche Rosafärbung. Dekalin und Terpentinöl geben die Reaktion dagegen nur spurenweise. Eine „mikroskopische Prüfung von Titanweiß" gibt Manfred Rang[85] an. Einen Nachweis von Graphit, auch in ganz geringen Mengen, gibt O. Hackl[86] an, indem er die Substanz durch Kochen mit verdünnter HCl von Karbonaten befreit und dann wäscht und trocknet. Der Kohlenstoff wird durch Schmelzen mit der zehnfachen Menge Salpeter in Karbonat übergeführt, das mit wenig H_2O extrahiert wird. Bei sehr geringen C-Mengen gibt man einige Tropfen der wässerigen Flüssigkeit auf den Objektträger, versetzt mit Sr-Acetat und dann mit HCl; man erkennt dann auch bei den geringsten Spuren von C unter dem Mikroskop eine Gasentwicklung oder auch die Lösung eines schon entstandenen Niederschlages von $SrCO_3$. Da der Teilchengröße bei Farbstoffpigmenten eine qualitätsbestimmende Bedeutung zukommt, sei eine Arbeit von

[82] Ind. Chemist and Chem. Manufacturer, **2**, 252—253.
[83] Journ. Soc. Chem., **39**, T. 188.
[84] Chem.-Ztg., **47**, 315.
[85] Farbe und Lack, **1927**, 414—415, 426—427, 439.
[86] Verh. Geolog. Reichsanstalt, Wien 1918, 261/262.

Henry Green[87] erwähnt, in der eine auf bekannten Prinzipien aufbauende Methode zur mikrophotographischen Bestimmung der Teilchengröße von Farb- und Polierpigmenten mitgeteilt wird. H. Green konstruierte auch ein „Mikroplastometer" zur Bestimmung der Deckkraft von Farben und Viskosität von Farbvehikeln. Zusammen mit Georges S. Haslam[88] berichtet er über Arbeiten mit dem Mikroplastometer.

Ed. Justin-Mueller[89] gibt eine mikroskopische Methode zur Unterscheidung von Gelbholzextrakt (Morin) von Quercitron bekannt. W. Kopaczewski[90] hat interessante Studien zur „Elektrokapillaranalyse der Farbstoffkolloide" angestellt. Seine Methode gestattet eine äußerst empfindliche und rasche Prüfung zur Erkennung von negativen, positiven und amphoteren Farbstoffkolloiden und beruht auf folgenden Erkenntnissen bei Einhaltung nachstehender Versuchsbedingungen: Filtrierpapierstreifen von 1 bis 25 cm, aus dem gleichen Bogen geschnitten, werden in die Hydrosole während 24 Stunden eingetaucht: die Kolloide hatten eine Konzentration von 0,1%, Viskosität und Oberflächenspannung gleich dem Wasser und einen elektrischen Widerstand von 10.000 bis 35.000 Ohm. 1. Das Aufsteigen der Elektrolyte ist nicht durch ihre elektrische Ladung bedingt. 2. Schwache Oberflächenspannung begünstigt das Aufsteigen der Kolloide und Elektrolyte. 3. Elektronegative Kolloide gleichen im Aufsteigen destilliertem Wasser und die obere Zone ist fast immer stärker gefärbt. 4. Positive Kolloide steigen kaum über das Eintauchniveau hinauf; die Eintauchlinie ist gewöhnlich infolge der Koagulation des Farbstoffes stärker gefärbt, während die Zonen darüber abnehmende Färbung zeigen. 5. Amphotere Kolloide lassen jede Regelmäßigkeit vermissen und zeigen oft Umschlagzonen.

Von den in der Lackindustrie verwendeten Bindemitteln sind in der Berichtsperiode vornehmlich nur die Harze der mikromethodischen Untersuchung zugeführt worden, in einigen Fällen auch die verschiedenen Lösungsmittel.

---

[87] Journ. Soc. Chem., **39**, T. 188.
[88] Ind. and Eng. Chem., **17**, 726—729.
[89] Rev. gén. des Matières colorantes etc., **25**, 1041/7.
[90] Compt. rend. Acad. Sciences, **180**, 1530—33.

Erich Stock[91] führte Untersuchungen über „die in der Lackindustrie verwendeten Kopale und ihre mikroskopische Erkennung und Unterscheidung". Verfasser stellte die Beobachtungen an Oberflächenpräparaten an, da sich Dünnschliffe als ungeeignet erwiesen. Verfasser berichtet[91a] über mikroskop. Prüfung von Sandarak-Handelsware, Batavia-Dammar, Padang-Dammar, Batjai-Dammar und Indragiri-Dammar, wobei er besonders auf die Raschheit und Einfachheit der Methode hinweist. Hans Wolf und Toeldte[92] veröffentlichen eine Arbeit über die „Fluoreszenz und Kapillaranalyse von Harzen", in der sie an Hand von Kapillarbildern, die von E. Stock hergestellt wurden, und an Hand der Fluoreszenzerscheinungen darauf hinweisen, daß auf diesen Verfahren keine Untersuchungsmethode aufgebaut werden kann, daß sie aber zur Bekräftigung anderer Analysenresultate herangezogen werden können. Zu einem ähnlichen Schluß kommen Ewald Fonrober und Karl Pistor[93]. Die Verfasser sind der Meinung, daß der Kapillaranalyse — die sie an verschiedenen Produkten überprüft hatten — bei der Prüfung von Harzen nur eine beschränkte Bedeutung zukomme, da sie sich nur zur Klassifizierung neuer und reiner Harzkörper verwenden lasse, daß aber die für die Harzanalyse erforderliche Genauigkeit nicht erreicht werden könne. Für die Erkennung von Verfälschungen sei die Methode nicht verwendbar, doch halten sie die Verfasser durch systematische Arbeit für ausbaufähig. Über den „Nachweis von Harzen, insbesondere in Leinölfirnissen" berichtet Kurt Brauer[94], wobei er verschiedene Farbreaktionen mit Phosphormolybdänsäure und Ammoniak und diazotierter Sulfanilsäure und Kalilauge angibt. Verfasser führt auch einige Spezialreaktionen für einzelne Harze mit konzentrierter Schwefelsäure und Ammonmolybdat und eine Reaktion auf Kolophonium und Schellack mit Phosphorwolframsäure an. Hans Wolf[95] beschreibt die „Untersuchung kleiner Mengen von Öllacken". In einer Einwaage werden alle Bestandteile bestimmt, indem die auf Glaswolle verteilte Substanz in einem

[91] Farben-Ztg., **30**, 2340—41, 2475—77, 2542—45, 2604—06, 2668—70.
[91a] Farben-Ztg., **32**, 1967—68.
[92] Farben-Ztg., **32**, 294—96.
[93] Farben-Ztg., **32**, 2424—29.
[94] Chem.-Ztg., **50**, 371—372.
[95] Chem. Umsch. a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse und Harze, **30**, 233—235.

U-Rohr unter Durchleiten von Wasserdampf auf dem Wasserbade vom Lösungsmittel befreit wird, das in einer vorgeschalteten Meßpipette aufgefangen wird. Nach dem Titrieren mit alkoholischem Kali werden die Harz- und Fettseifen mit Wasser ausgewaschen und nach Ansäuern der wässerigen Lösung die anorganischen Bestandteile, wie Ca, Zn, Mn, Pb, Co, von den Harz- und Fettsäuren mit Äther getrennt. Kopale sind an der Trübung in 85%igem Alkohol zu erkennen, während Kolophonium nach STORCH-MORAWSKI oder mit Ammoniak nachgewiesen wird. Nun wird das Unverseifbare abgeschieden, worauf der verseifbare Anteil eine Refraktion von $n_D^{20} = 1{,}483—1{,}486$ bei reinen Leinölfettsäuren zeigt, während höhere Werte auf den Zusatz von Holzöl oder Harzen hinweisen. In diesem Fall wird mit Methylalkohol versetzt und der Harzsäuregehalt titrimetrisch ermittelt. Verfasser veröffentlichte in Gemeinschaft mit CH. DORN[96] auch eine Arbeit über die „Untersuchung kleiner Mengen Lösungsmittel, speziell der für die Öllacke gebräuchlichen". Die Verfasser nennen als die besten Erkennungsmerkmale die Refraktion, mittlere Dispersion, Peroxydreaktion, Bestimmung der Verdunstungszeit und des Verhaltens in der Siedekapillare. FR. STERN[97] zieht zur Qualitätsbestimmung von Öl- und Lackfilmen die Mikrographie heran. Verfasser führt die Untersuchung nach dem Anätzen der Filme und kommt zu Resultaten, die mit den Erfahrungen der Praxis gut übereinstimmen. Die STORCH-MORAWSKI'sche Reaktion wurde verschiedenen Überprüfungen unterzogen. A. JUNK[98] findet, daß die Methode für die Abwesenheit von Harzen und Resinaten in Anstrichstoffen nur bei Ausbleiben der Reaktion beweisend ist. HANS WOLF[99] teilt verschiedene Fälle mit, da die Durchführung der Reaktion auf Schwierigkeiten stieß, und macht Angaben über die Art ihrer Durchführung. ERICH STOCK[100] zeigt ebenfalls, daß die Reaktion unsicher ist, und macht darauf aufmerksam, daß „Albertole", die wertvolle Produkte für die Anstrichtechnik sind, positive Reaktion geben.

---

[96] Farben-Ztg., **28**, 330—331.
[97] Koll. Ztschr., **39**, 330—334.
[98] Korrosion und Metallschutz, **1**, 133—134.
[99] Farben-Ztg., **31**, 330—334.
[100] Farben-Ztg., **31**, 2777.

Mineralische Brennstoffe.

Die Entwicklung der mikromethodischen Brennstoffanalyse hat in der Berichtsperiode geringe Fortschritte gemacht. Erfahrungsgemäß liegt der Grund dafür vor allem in der Vorstellung der Praktiker, daß in der für die Mikromethode erforderlichen Größenordnung keine verläßliche Durchschnittsprobe zu erreichen sei, und manchmal auch im mangelnden Vertrauen zur Genauigkeit technischer Mikromethoden. Daß ersterer Einwand unberechtigt ist, wurde im Kapitel über „Durchschnittsproben", S. 249, bereits erwiesen und kann Referent aus eigener Erfahrung bestätigen. Es wurde aber auch zu wiederholten Malen darauf hingewiesen, daß in der meisten Zahl der Fälle die Mikromethodik die Genauigkeit der Bestimmung erhöht.

Dies wird auch durch die Arbeit „Die Stickstoffbestimmung in Kohle und Koks" von Hermann C. Fleischer[101] bestätigt. Verfasser konstatiert, daß für die Stickstoffbestimmung in Kohlen nur die Dumas-Methode verwendbar ist, die aber auch ihrerseits einige Fehlerquellen aufweist, wie unvollständige Verbrennung der Probe unter Zurückbleiben stickstoffhaltiger Kohle, indem die Kohlensubstanz mit zusammengefritteter Schlacke aus Asche umschlossen wird, Verunreinigung des entwickelten Stickstoffes durch unverbranntes Methan oder Kohlenmonoxyd und Dissoziation des Kohlendioxyds bei Gegenwart von glühendem Kupfer. Verfasser weist nach, daß diese Fehlerquellen durch die mikroanalytischen Verfahren ausgeschaltet werden, und gibt diesbezügliche Apparaturen und Arbeitsweisen an. Nach Erfahrungen des Referenten eignet sich auch der Mikro-Dumas nach Pregl für die Stickstoffbestimmung in Kohlen vorzüglich. Einen interessanten „Beitrag zur Stickstoffbestimmung in Steinkohlen, Koks und Eiweißsubstanzen" lieferte H. Ter Meulen[102]. Nach seinem Verfahren wird die organische Substanz im Wasserstoffstrom bei 350° zersetzt und der entstehende Stickstoff bei Gegenwart von Nickel als Katalysator an Wasserstoff zu Ammoniak angelagert. Da das Verfahren mit 100 mg Substanz arbeitet, kann es nur als ein halbmikroanalytisches bezeichnet werden.

[101] Jahrb. d. Halleschen Verbandes f. d. Erforschung d. mitteldeutschen Bodenschätze u. ihrer Verwertung, Heft 1, 66—105.

[102] Rec. Trav. chim. Pays-Bas, **44**, 271.

Vielfach sind die Konstruktionen von Mikroverbrennungsbomben und Mikrokalorimetern. Padoa und Foresti[103] beschreiben ein Präzisionskalorimeter, bei dem statt eines Wasser- ein Bunsensches Eiskalorimeter und zirka 30 bis 60 mg Substanz verwendet werden. Die Verfasser verbesserten ihr Verfahren und gehen mit der Einwaage bis auf 1.5 mg herunter und können die Bestimmungen innerhalb einer Fehlergrenze von 0,1 bis 1,4% halten, wobei die Resultate mit solchen aus vergleichenden Makrobestimmungen gut übereinstimmen. Ein Kompensationsmikrokalorimeter wird von Tian[104] angegeben und weiters von Wertenstein[105]. W. A. Roth, H. Ginsberg und R. Lassé[106] geben eine Mikroverbrennungsbombe und ein Mikrokalorimeter an. Die Verfasser erhöhten dann die Genauigkeit der Bestimmung durch Anwendung eines gewöhnlichen Beckmann-Thermometers statt eines Mikro-Beckmann. „Ein neues Kalorimeter für Heizwertbestimmungen, bei dem die Kalorimeterflüssigkeit gleichzeitig als Thermometerflüssigkeit dient", wird von H. von Wartenberg und W. Husen[107] angegeben. Der Apparat besteht aus einem zirka 100 ccm fassenden Stahlrohr, das von einem mit einer graduierten Kapillare verbundenen und mit Toluol gefüllten Glaszylinder umschlossen ist. Das Probegut liegt in einem mit Kaolinbrei ausgefütterten Nickeltiegel und wird durch einen eingeschlossenen dünnen Eisendraht gezündet. Der Apparat liefert nur den oberen Heizwert und gibt gegenüber anderen stets eine Abweichung unter 1%.

S. G. Sipsett, F. M. G. Johnson und O. Maass[108] konstruierten ein Mikrokalorimeter, das aus einem kleinen drehbaren Platinzylinder von 4 ccm Fassungsraum besteht. Die Temperaturen werden automatisch geregelt, wobei sie durch ein Platinwiderstandsthermometer abgelesen werden.

H. Winter[109] hat eine mikroskopische Methode im auffallenden Licht zur Koksuntersuchung ausgearbeitet. Man kann mit ihrer Hilfe Retortenkohle von gewöhnlichem Koks unterscheiden.

[103] Gazz. chim. Ital., **53**, 493.
[104] Compt. rend. Acad. Sciences, **178**, 705.
[105] C. r. de la Société de Sciences de Varsovie, **16**, 745.
[106] Ztschr. Elektrochem., **30**, 417, und **30**, 607—609.
[107] Ztschr. angew. Chem., **38**, 184—186.
[108] Journ. Amer. chem. Soc., **50**, 1030.
[109] Glückauf, **57**, 122—124.

Eine „mikrographische Analyse von Mineralölen, die bestimmten Oxydationsvorgängen unterliegen" hat VANGHELOVITSCH[110] ausgearbeitet. Unter Verwendung der Methode von HOBLYN[111] werden Veränderungen von Mineralölen infolge thermischer oder anderer Einflüsse studiert. Man kann mit Hilfe der Methode Qualitätsunterschiede wahrnehmen, die auf dem bisherigen Weg nicht erkannt werden können, und wertvolle Hinweise auf den Wert des Öles geben.

„Zur Unterscheidung von Benzinen und Benzol" schlägt CARL DIETRICH[112] die Dracorubin-Kapillarprobe vor. Die Probe wird auch in einer Veröffentlichung des Mitteleuropäischen Motorwagenvereines, Buch 19, besprochen. Gegenüber verschiedenen anderen Methoden hält WA. OSTWALD[113] die Dracorubinprobe für die bequemste. CARL LIMBOURG[114] weist Benzol in Benzin durch Überführen in Nitrobenzol nach. Verfasser weist auch darauf hin, daß sich Jod in Benzol mit blutroter und in Benzin mit violetter Farbe löst. Nach RICHARD HUETER[115] kann die Dracorubinprobe von DIETRICH auch zum Nachweis von Tetralin in Benzin verwendet werden. Besonders empfindlich ist nach Verfasser die sogenannte „Peroxydreaktion".

Produkte der Gärungsindustrie.

Der Wichtigkeit des Produktes entsprechend, befaßt sich der größte Teil der in Frage kommenden Arbeiten mit dem Äthylalkohol und dem Nachweis seiner gefährlichsten Verunreinigung, dem Methylalkohol.

Die bekannte LIEBEN'sche Jodoformreaktion erhielt von RUDOLF KUNZ[116] eine besonders empfindliche Ausführungsform. Man erwärmt 10 ccm der Probeflüssigkeit in einer Eprouvette nach Zusatz von 1,5 bis 2 ccm Natronlauge (1 : 10), zirka 0,15 g Kaliumjodid und 0,2 g Kaliumpersulfat auf 50 bis 60°. Bei Anwesenheit von

[110] Bull. Soc. de Chimie din Romania, **7**, 93—99.
[111] Journ. Petrol. Technolog. 1925, Nr. 48.
[112] Chem.-Ztg., **41**, 789.
[113] Chem.-Ztg., **46**, 494.
[114] Chem.-Ztg., **46**, 494.
[115] Autotechnik, **12**, 17.
[116] Ztschr. analyt. Chem., **59**, 302.

1 Tropfen Alkohol in 10 ccm entsteht in der erwärmten Flüssigkeit schon nach einer Minute ein schöner, rein gelber Niederschlag, der mit der Zeit noch zunimmt. Ist die Verdünnung 1 Tropfen auf 50 ccm, so tritt in den 10 ccm nach 5 Minuten eine deutliche Reaktion ein, und bei einer Verdünnung auf 100 ccm ist die Bildung von Jodoform nach 10 Minuten noch erkennbar.

N. Schoorl[117] hat das Verfahren von Kunz dadurch verbessert, daß er statt Kalium- Ammoniumpersulfat verwendet. Dadurch schlägt sich der Niederschlag mit dunkelroter bis Orangefarbe nieder, die nach einigen Tagen in Zitronengelb übergeht, wobei sich aus dem amorphen Niederschlag hexagonale Blättchen bilden. Die Reaktion ist auch zu einem empfindlichen Nachweis von Aceton verwendbar (1 : 100.000), wobei Natronlauge durch Soda ersetzbar ist. Tadeus Reichstein[118] hat unter Verwendung von 3,5-Dinitrobenzoylchlorid eine einfache Farbreaktion auf Alkohole ausgearbeitet, welche den Nachweis noch der kleinsten Mengen gestattet. Der Nachweis gründet auf der Tatsache, daß die Dinitroester mit aromatischen Aminen tiefgefärbte Verbindungen liefern. Der Nachweis gestaltet sich folgendermaßen: Man löst das Reagens in Benzol, gibt einige Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit dazu, setzt Pyridin zu und läßt einige Zeit stehen. Hernach wird mit Äther verdünnt, mit verdünnter Salzsäure, verdünnter Natronlauge und Wasser ausgewaschen. Der aus der ätherischen Lösung gewonnene Ester muß in Ligroin, Petroläther oder Toluol umkristallisiert werden, worauf sein für die einzelnen Alkohole charakteristischer Schmelzpunkt bestimmt wird. Verfasser gibt in der gleichen Zeitschrift, 9, S. 803, eine andere Methode mit Antrachinon-β-carbonsäurechlorid als Reagens an. F. Henle[119] hat einen Nachweis von Wasser in Alkohol und verschiedenen organischen Lösungsmitteln ausgearbeitet. Er verwendet ein anhydridartiges, äthoxylärmeres Umwandlungsprodukt des Aluminiumäthylates, das mit Spuren von Wasser einen voluminösen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd gibt, was folgende Nachweise ermöglicht:

In Äthylalkohol	0,05%	Wasser
„ Methylalkohol	0,1%	„

[117] Pharmac. Weekbl., **58**, 209—210.
[118] Helv. chim. Acta, **9**, 799.
[119] B., **53**, 719.

In Äthyläther . . . . . 0,005% Wasser
„ Essigsäureäthylester . . . 0,1% „
„ Acetaldehyd . . . . . 0,1% „
„ Aceton . . . . . 1,0% „

Eine andere Prüfmethode für Alkohol gibt HENRY GARNETT[120] in einer „Einige Bemerkungen über absoluten Alkohol" betitelten Arbeit an. Er mischt den Alkohol mit etwas Zedernöl (von Juniperus virginia), der dasselbe bei einem Gehalt von 98,2% und bei 15,5° klar auflöst. Wird die Temperatur um 1° erniedrigt, so tritt Trübung ein. Verfasser schlägt zur Entfernung des Wassers aus Alkohol vor, diesen mit Calciumcarbid drei Tage an einem warmen Orte stehenzulassen. Den üblen Geruch beseitigt man nachher durch Behandeln mit Kaliumpermanganat. Ein interessantes Verfahren zur schnellen Bestimmung von Alkohol in alkoholischen Flüssigkeiten haben NAGENDRA CHANDRA NAG und PANNA LAL[121] als Halbmikromethode ausgearbeitet. Man gibt eine bekannte Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit in eine in $^1/_{10}$ ccm geteilte Eprouvette und setzt im Überschuß wasserfreie Pottasche zu. Hat der Alkohol mehr als 90%, werden außerdem noch 5 bis 10% Wasser hinzugefügt und danach wird kräftig durchgeschüttelt. Nach dem Absitzenlassen oder Zentrifugieren sind drei Schichten zu unterscheiden: die unterste aus fester Pottasche, die mittlere aus gesättigter Pottaschelösung und die oberste aus Alkoholhydrat bestehend. Man liest die Volumina ab und berechnet den Alkoholgehalt nach folgender Formel:

$$(V + v \,.\, 0{,}00275)\,[1 - 0{,}001068\,(t - 15{,}6)] \,.\, 0{,}7936 \,.\, 94{,}06/W$$

Es bedeuten:

V = abgelesenes Volumen des Alkoholhydrates,
v = Volumen der gesättigten Pottaschelösung,
t = beobachtete Temperatur in Celsiusgraden,
W = Gewicht der verwendeten Flüssigkeit in Gramm,
0,00275 = Löslichkeit des Alkoholhydrates in der gesättigten Pottaschelösung,
0,001068 = Ausdehnungskoeffizient des Alkoholhydrates,
0,7936 = spezifisches Gewicht des absoluten Alkohols bei 15,6°,
94,06 = Volumprozente Alkohol in der Alkoholhydratschichte.

[120] Pharmac. Journ., **4**, 46, 127.
[121] Journ. Soc. Chem. Ind., **41**, T. 145.

Wenn die Menge der wässerigen Pottaschelösung weniger als 2 ccm beträgt, kann die Löslichkeit des Alkoholhydrates in ihr vernachlässigt werden. Für die Bestimmung benötigt man nicht mehr als 5 ccm.

Einen breiten Raum nehmen in der Untersuchung von Alkohol die verschiedenen Prüfungsmethoden auf einen eventuellen Methylalkoholgehalt ein, denen besonders in der Lebensmittelprüfung große Bedeutung zukommt.

Th. Sabalitschka[122] hat eine Methode angegeben, um mit Hilfe von wasserhaltigem Kupfervitriol wasserfreien Äthyl- von Methylalkohol zu unterscheiden. Die Methode ist unschwer auf Mikroverhältnisse zu übertragen, weshalb sie hier angeführt sei. Man läßt 2 ccm des Alkohols unter Ausschütteln durch 10 Minuten auf 0,1 g wasserhaltiges Kupfersulfat einwirken, filtriert durch ein doppeltes Filter in ein kleines Reagenzglas, verdünnt das Filtrat mit 5 ccm Wasser und versetzt schließlich mit 3 ccm 10%iger NH_3-Lösung. An der auftretenden Färbung können noch bis 20% Methylalkohol erkannt werden, sofern man nicht länger als 10 Minuten schüttelt.

Reino Hämäläinen[123] oxydiert den Methylalkohol mit $KMnO_4$, entfernt den Überschuß davon mit Oxalsäure und versetzt dann mit methylviolettschwefeliger Säure, wobei eine dunkel- bis hellblaue Färbung entsteht. Auf diesem Prinzip aufbauend, haben Arma Vartiainen und Yrjo Jäderholm[124] eine quantitative Bestimmung von Methylalkohol ausgearbeitet. Die bekannte Methode von Denigès wurde von R. M. Chapin[125] verbessert. J. M. Kolthoff[126] gibt für die genannte Methode eine Vorschrift für das Schiff'sche Reagens an und vermag noch 0,05% Methylalkohol nachzuweisen. Bleibt die Färbung auch nach 20 Minuten aus, so ist damit die Abwesenheit von CH_3OH erwiesen. Die Methode kann auch ohne Anwendung der Destillation direkt zur Prüfung von Tinkturen und Lebensmitteln angewendet werden. Entgegen den Behauptungen an-

[122] Ber. Deutsch. Pharm. Ges., **29**, 214.
[123] Acta soc. med. Fennic. „Duodecin", **3**, 1 (1921).
[124] Acta soc. med. Fennic. „Duodecin", **6**, 1.
[125] Journ. Ind. Eng. Chem., **13**, 543.
[126] Pharmac. Weekbl., **59**, 1268—74.

derer Autoren (SIMMONDS) weist ELIAS ELVOOE[127] nach, daß der Nachweis von Methylalkohol nach DENIGÈS mit dem SCHIFF'schen Reagens schon bei 0.5% und nicht erst bei 10% gelingt. Wohl sei aber auf die Temperaturempfindlichkeit der Reaktion Bedacht zu nehmen. Daß man auch auf einen gelegentlichen Glyceringehalt der Probe Rücksicht nehmen muß, hat CHARLES HERBERT LA WALL[128] gezeigt, und man soll nach ihm bei Destillationen den Gehalt von 50% nicht überschreiten, da sonst Glycerin mitdestilliert, das dann Methylalkohol vortäuschen kann. L. W. WINKLER[129] benützt zur Prüfung von Äthylalkohol auf eine Verunreinigung mit Methylalkohol Sulfoguajacolkalium, nachdem er die zwei Tropfen der Probe mit $KMnO_4$ oxydiert hat. Er ist in der Lage, 5% Methylalkohol, nach Anreicherung durch Destillation sogar noch 1% nachweisen zu können. Auf den Vorteil der Anwendung von guajacolsulfosaurem Kalium weist auch HERRMANN MATTHES[130] hin, der es genau so empfindlich findet wie Guajacol in schwefelsaurer Lösung, während es aber mit Acetaldehyd keine Rotfärbung gibt. Die Erkenntnisse von MATTHES werden von PAUL RÜNGE[131] bestätigt, doch weist der Verfasser darauf hin, daß das Kaliumsalz in der konzentrierten Schwefelsäure erst vollständig gelöst sein muß, will man Täuschungen durch Acetaldehyd vermeiden. A. B. LYONS[132] geht mit seiner kolorimetrischen Bestimmung ganz andere Wege als die übrigen Autoren, indem er das Methanol vorerst zu Formaldehyd oxydiert und diesen mit Hühnereiweiß und Eisensalz (III) durch das Auftreten einer purpurroten Färbung nachweist. Die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion ist 1 : 50.000. FILIPPO CALZOLARI[133] benützt zum Nachweis von Methylalkohol nach dessen Oxydation Magnesiumkaliumferricyanid. Vielfach wurden die bekannten Methylalkoholproben nachgeprüft und kritisch gesichtet (Orcin-, Salicylaldehyd- und Vanillinreaktion). So von HENRY LEFFMANN[134], von P. OL-

[127] Journ. Ind. and Eng. Chem., **9**, 295—297.
[128] Amer. Journ. Pharmac., **96**, 226—227.
[129] Pharmaz. Zentralhalle, **65**, 489.
[130] Pharm. Ztg., **71**, 508—509.
[131] Apothekerztg., **42**, 818.
[132] Journ. Amer. Pharm. Assoc., **11**, 682—686.
[133] Scritti di Scienze med. et natur. a celebrazione del primo zentenario dell' acad. di Ferrara 1923, 305.
[134] Amer. Journ. Pharmac., **96**, 583.

SZEWSKI[135]. Eine diesbezügliche Zusammenstellung stammt auch von F. DITZE[136]. Die Verfahren von TRILLAT-WOLFF, FENDLER und MANNICH, DENIGÈS, RICHE und BARDY, BONO und JEAN beschreibt und empfiehlt J. F. A. POOL[137]. Verfasser macht aufmerksam, daß die Meinung, Methylalkohol zersetze verdünnte $KMnO_4$-Lösung rascher als Äthylalkohol, falsch sei und eine Verwechslung mit Holzgeist vorliege, der wegen seiner Verunreinigungen stärker auf $KMnO_4$ einwirke. LESLIE O. WRIGHT[138] vergleicht die Empfindlichkeit verschiedener Methoden zum Nachweise von Methanol und findet die Probe mit Rosanilinschwefelsäure nach Oxydation mit $KMnO_4$ zu Formaldehyd am geeignetsten, mit der sich noch 0,01% Methanol nachweisen läßt. In diesem Zusammenhange mag die Mitteilung von F. RICHARD[139] von Interesse sein, daß reiner Methylalkohol weder mit Jodjodkalium Abscheidung von CH_3J geben, noch $KMnO_4$ entfärben soll. Einen Nachweis von Methylalkohol in Äthylalkohol, der leicht auf Mikroverhältnisse übertragbar ist, gibt R. MAURICE[140] an, indem man 10 ccm 22%ige Ammonsulfatlösung mit dem gleichen Volumen 95%igen Alkohols schüttelt. Bei Anwesenheit von mehr als 3% Methylalkohol tritt sofort eine Trübung der wässerigen Schichte ein, während bei geringerem Gehalt die Abscheidung des festen Salzes erst nach einiger Zeit beginnt. A. KLING und A. LASSIEUR[141] geben einen „Nachweis von Methylalkohol in Gegenwart von Äthylalkohol" an, dessen Grenze bei 1% Methanol liegt.

Besondere Bedeutung kommt — wie schon erwähnt — dem Nachweis von Methylalkohol in alkoholischen Getränken zu. Über eine Verbesserung der Methode von FENDLER und MANNICH berichten P. PFYL, G. REIF und H. HANNER[142] in einer Arbeit über den Nachweis von Methylalkohol in Trinkbranntwein. Über ihren Vorschlag soll das Morphin durch Guajacol, Apomorphin oder Gallussäure er-

[135] Roczniki Farmacji, **3**, 77.
[136] Apothekerztg., **37**, 307—308.
[137] Pharmac. Weekbl., **59**, 973—979.
[138] Ind. Eng. Chem., **19**, 750—752.
[139] Journ. Pharm. et Chim., **27**, 456—458.
[140] Ann. Chim. analyt. appl., **5**, 204—205.
[141] Compt. rend. Acad. Sciences, **178**, 1006/09.
[142] Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel, **42**, 218—225.

setzt werden, wobei 0,25 bis 2% CH_3OH auch in Fällen, in welchen die Reaktion nach Fendler und Mannich versagt, nachgewiesen werden können. Der bei der Oxydation entstandene Formaldehyd gibt mit Guajacol eine rote, mit Apomorphin eine grauviolette und mit Gallussäure eine stark gelbgrüne Färbung. „Über die Bestimmung von Methylalkohol in alkoholischen Getränken" berichtet ebenfalls Teizo Takabashi[143]. Verfasser modifizierte das Verfahren von Aweng so, daß sich die Urotropinprobe mit $HgCl_2$ einwandfrei gestaltet. Gemeinsam mit Masaji Gunke und Takeji Yamazaki[144] berichtet er in einer zweiten Mitteilung ebenfalls über das obige Thema. Eine Halbmikromethode zum Nachweis von Methylalkohol in alkoholischen Getränken geben F. R. Georgia und Rita Morales[145] an, indem sie den Methylalkohol mit $KMnO_4$ oxydieren und mit einem modifizierten Schiff'schen Reagens kolorimetrisch bestimmen. Die Arbeit beansprucht deshalb besonderes Interesse, weil Verfasser auch die Methode angeben, folgende, die Reaktion störende Stoffe zu entfernen: Formaldehyd, Amylalkohol, ätherische Öle, Fluidextrakte von Arnika und Ipecacuanha, Cinchinon, Glycerin, Glycerrhyzin, Methylviolett, Chininsulfat, Resorcin, Strychninsulfat, Gerbsäure, Anilin, Phenole, Acetaldehyd und Benzaldehyd, Methylacetat. Angelicaöl und Pektinstoffe lassen sich nicht entfernen.

Acetaldehyd in Alkohol weist K. R. Dietrich[146] durch Schütteln mit technischem Benzol mit konzentrierter Schwefelsäure bis zu einem Gehalt von 0,001% Aldehyd nach.

E. Glimm[147] hat die Methode von B. Röse auf mikroanalytische Verhältnisse übertragen und eine „Quantitative Bestimmung geringer Mengen von Fuselöl" ausgearbeitet. Die Probeflüssigkeit wird durch Versetzen mit absolutem Alkohol oder mit destilliertem Wasser auf 24,7 Gewichtsprozent oder 30 Volumprozent, die einer Dichte von $d^{15} = 0{,}9656$ entsprechen, gebracht. Zur Bestimmung benötigt man eine von E. Leitz, Berlin, in zwei Größen erzeugte

---

[143] Journ. Coll. Agric. Tokyo, **5**, 301—303.
[144] Journ. Coll. Agric. Tokyo, **7**, 157—164.
[145] Ind. and Eng. Chem., **18**, 304—306.
[146] Apothekerztg., **41**, 249.
[147] Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel, **55**, 173.

Schüttelbürette, die aus einem mit einem Glasstöpsel verschlossenen Schütteltrichter von 25 ccm Fassungsraum besteht, der in einen 4 ccm fassenden Zylinder endet, welcher durch eine kalibrierte Glasröhre mit der Schüttelbirne verbunden ist. Zur Durchführung der Probe werden 20, bezw. 10 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit und 4 (2) ccm Chloroform in die Schüttelbürette eingefüllt; hierauf werden 0,2 (0,1) ccm Schwefelsäure von der Dichte $d^{15} = 1{,}286$ zugefügt, dann wird auf 15° eingestellt und 150mal durchgeschüttelt. Man läßt bei 15° absitzen und liest die Volumzunahme des Chloroforms ab. Aus Tabellen wird dann der Fuselölgehalt bestimmt.

In der Weinanalyse setzen die Bemühungen zur Einführung von Mikromethoden verhältnismäßig früh ein, weshalb eine Anzahl von Arbeiten schon vor die Berichtsperiode fällt. In „Beiträge zur quantitativen Mikroanalyse" beschreibt C. Richard[148] die Bestimmung von Weinextrakten und der Extraktasche. M. Ripper und F. Wohack[149] berichten über die „Mikrobestimmung der Säuren des Weines". Die Arbeit umfaßt die Bestimmungen der freien Säuren, der Gesamtweinsäure, der flüchtigen Säuren, der Milchsäure und der Gerbsäure. Die freien Säuren bezeichnen Verfasser als „titrierbare Säuren" und verstehen darunter die Anzahl der Kubikzentimeter von Lauge, die zur Neutralisation von 1 Liter Wein bei Phenolphthalein als Indikator notwendig sind. Durch die Bestimmung werden alle starken Säuren des Weines, Wein-, Apfel-, Bernstein- und Essigsäure — außerdem ein H· der primären Phosphate und 84% der Gerbsäure mit der notwendigen Schärfe erfaßt. Ausführung: 1 ccm Wein wird in ein zirka 40 ccm fassendes Kölbchen gegeben, dessen Boden vom Wein zur Gänze bedeckt sein muß, hierauf bis zum beginnenden Kochen erhitzt und mit ausgekochtem, kaltem, neutral reagierendem, destilliertem Wasser so stark verdünnt, daß die Flüssigkeit beinahe farblos wird. Nach Zusatz von 1 bis 2 Tropfen neutraler 1%iger alkoholischer Phenolphthaleinlösung titriert man mit n/50-CO_2-freier Natronlauge bis zur Rötung, die mindestens 5 Sekunden anhalten muß. Die Werte mehrerer Titrationen stimmen gewöhnlich innerhalb 0,05 ccm überein. Die Gesamtweinsäure wird nach dem Verfahren

[148] Pharmaz. Zentralhalle, **58**, 493—498, 534—540.
[149] Ztschr. f. landw. Vers. Wesen Deutschösterr., **22**, 15—31.

von HALENKE-MÖSLINGER mit 2 ccm Wein durch Fällen in einem Schleuderröhrchen von 15 ccm Inhalt durchgeführt. Der Niederschlag wird abgeschleudert, zweimal mit 0,5 ccm 95%igem Alkohol gewaschen, dazwischen immer abgeschleudert, schließlich in heißem Wasser gelöst und mit n/50-Natronlauge und Phenolphthalein titriert. Der Umschlag erfolgt auf Zusatz von 0,02 ccm Lauge, was 0,03 mg Weinsäure entspricht. Die gefundenen Werte stimmen mit den Makrowerten gut überein. Die Bestimmung der flüchtigen Säuren wird nach den Prinzipien der Makroverfahren durchgeführt. Von einwandfreien Weinen benötigt man 2 ccm, von essigstichigen entsprechend weniger zur Untersuchung. Die Destillation wird in einem 40 ccm fassenden Kölbchen, das mit den Zu- und Ableitungsröhren in einem Stück geblasen ist, vorgenommen. Titriert wird wieder mit n/50-Natronlauge unter Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Phenolphthalein, wobei ebenfalls gute Übereinstimmung mit den Makrowerten erzielt wird. Eine Bestimmung dauert durchschnittlich 10 Minuten. Milchsäure wird nach den Verfahren von KUNZ oder MÖSLINGER bestimmt. Verfasser geben dem letzteren ob seiner einfacheren und leichteren Durchführung den Vorzug. Gearbeitet wird mit 2 ccm Wein, die zunächst der Wasserdampfdestillation zur Bestimmung der flüchtigen Säuren unterworfen werden, zu welchem Zweck 10 ccm abdestilliert werden. Der Rückstand wird neutralisiert [$Ba(OH_2)$], die Lösung im Schleuderröhrchen mit genau 8 ccm 95volumprozentigem Alkohol versetzt, um nach mehrstündigem Stehen den Niederschlag abzuschleudern. 9 ccm der klaren Flüssigkeit werden abpipettiert, eingedampft, verascht, der Rückstand mit 5 oder 10 ccm n/50-HCl unter Erwärmung bis zum Kochen gelöst und die Lösung mit n/50-NaOH und Phenolphthalein zurücktitriert. Gute Übereinstimmung der Mikro- und Makrowerte. Die Gerbsäure bestimmung wird nach dem Verfahren von NEUBAUER-LÖWENTHAL durchgeführt, indem man 5 ccm entgeistert, sie auf 50 ccm verdünnt und einen Teil davon durch Behandlung mit Tierkohle vom Gerbstoff befreit. Von beiden Lösungen werden je 0,5 ccm Wein entsprechende Mengen genommen, mit 2 ccm einer Lösung von indigoschwefelsaurem Natrium in verdünnter Schwefelsäure und Wasser versetzt und mit n/100-$KMnO_4$-Lösung bis auf rein Gelb titriert. Die Indigolösung soll im Blindversuch bis zur Gelbfärbung zirka 5 ccm $KMnO_4$-Lösung verbrauchen.

Ph. Malvezin[150] benützt zur Bestimmung der flüchtigen Säuren des Weines bei einem Weinverbrauch von 2 ccm Pregl'sche Apparate. Sein Verfahren wurde von A. Widmer[151] abgeändert und eine technische und eine analytische Ausführungsform angegeben. Auch F. M. Ripper und F. Wohak[152] übernehmen mit geringfügigen Abänderungen den Pregl'schen Methoxylapparat zur Glycerinbestimmung in Wein. J. Anken[153] arbeitete einen interessanten Nachweis für die Wässerung des Weines aus, indem er den natürlichen Planktongehalt der meisten Wässer, der mikroskopisch leicht nachweisbar ist, zur Bestimmung heranzog. Bei starken Verdünnungen kann der Planktonanteil durch Zentrifugieren angereichert werden.

D. Minder[154] gibt eine mikroskopische Arbeitsmethode zum „Nachweis von Kernobstgewebe in Weinsedimenten" an. Die mikroskopische Trubuntersuchung zum Nachweis von Obstwein in Wein wird von A. Widmer und O. E. Kalberer[155] einer kritischen Betrachtung unterzogen. Verfasser weisen darauf hin, daß Stärkekörner an sich, aber auch deren Form und Größe kein sicheres Merkmal einer Obstweinverfälschung seien, sondern daß zu deren Nachweis andere morphologische Elemente von Birnen und Äpfel herangezogen werden müssen. P. N. Waneck[156] hat eine Methode für Mikroreaktionen auf Papierstreifen ausgearbeitet, um Wein auf Arsen, Glycerin, Sesamöl, Vanillin und künstliche Farbstoffe und mit der Furfurolreaktion noch auf eine Reihe anderer Stoffe zu prüfen. Eine Arsenbestimmung in Wein, die bei den modernen Schädlingsbekämpfungsmethoden mitunter Bedeutung erlangen kann, hat T. Karantasis[157] ausgearbeitet, wobei der Marsh'sche Apparat verwendet wird. M. Francois und Ch. Lormand[158] haben einen „Nachweis der Benzoesäure in Weinen" ausgearbeitet, der

[150] Bull. Assoc. Chimist de Surr. et Dist., **40**, 426—428, und Bull. Soc. chim. France, **33**, 849.

[151] Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg., **16**, 161—169.

[152] Ztschr. f. landw. Versuchswesen Österr., **19**, 372, **20**, 102, **22**, 15.

[153] Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg., **13**, 183—185.

[154] Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg., **15**, 32—34.

[155] Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel, **53**, 193—198.

[156] Pharmac. Weekbl., **62**, 365—376.

[157] Ann. des Fabrications, **17**, 461—464.

[158] Ann. des Fabrications, **18**, 212—214.

noch 1 mg Benzoesäure nachzuweisen gestattet. Schließlich sei noch ein von J. Grüss ausgearbeiteter mikrochemischer Nachweis von Milchsäure mitgeteilt, nicht nur weil ihr Nachweis in vielen Gärungsprodukten wichtig sein kann, sondern weil sie selbst auch als ein Gärungsprodukt aufzufassen ist. Zum Nachweis setzt man zu 3 ccm der Probeflüssigkeit 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu und destilliert die halbe Menge ab. Zum halben Destillat setzt man Nitroprusidnatrium bis zur schwachen Gelbfärbung der Flüssigkeit zu und hernach einen Tropfen Piperidin. Eine auffallende Blaufärbung zeigt Acetaldehyd an. Zum zweiten Teil des Destillates fügt man unter schwachem Erwärmen Magnesiumoxyd zu und erhitzt zur Entfernung des Acetaldehyds etwas stärker. Man gibt nun die Lösung, die nicht zu verdünnt sein soll, auf einen Objektträger, setzt einige Körnchen Cernitrat zu. Es bilden sich Kristalle von Cerformiat, die im polarisierten Lichte ein „negatives Kreuz" zeigen, das also in der Richtung der Achsen dunkel erscheint. Verfasser macht aufmerksam, daß die Aldehydreaktion mit Piperidin empfindlicher sei als der Nachweis mit Cerformiat. Zur Isolierung der Milchsäure aus Gärprodukten muß man diese mit immer neuen Mengen von Äther möglichst oft ausschütteln. Der Ätherrückstand wird dann in 3 ccm Wasser gelöst und einer der oben angeführten Reaktionen unterworfen. Um einen eventuellen Aldehydanteil zu entfernen, muß vor der Ätherextraktion stets erwärmt werden. Verfasser macht ausdrücklich aufmerksam, daß man sich auf die Aldehydreaktion nicht verlassen darf, da auch andere Stoffe, wie z. B. Brenztraubensäure, Aldehyd abspalten können.

Nahrungs- und Genußmittel.

Die Nahrungs- und Genußmittel sind nicht nur ob ihrer physiologischen Bedeutung, sondern auch dem Werte nach gemessen die wichtigste Warengruppe, die auch innerhalb der Warenprüfung eine gesonderte Stellung einnimmt. Ihre Wichtigkeit für das tägliche Leben hat es auch mit sich gebracht, daß die Aufmerksamkeit früher als auf anderen Gebieten der Warenprüfung auf die großen Vorteile der Mikromethode gelenkt wurde. Wir finden daher schon einen gewissen Stock von Mikromethoden vor.

Über die „Mikrochemie und ihre Beziehungen zur Nahrungsmittel-

untersuchung" berichtet E. Elser[159], wobei er Methoden zur Mikrobestimmung von Fett, Stickstoff, Phosphor und Zucker beschreibt. Von diesem Autor ist auch in Nr. 11 der gleichen Zeitschrift eine zusammenfassende Arbeit über dasselbe Thema erschienen. Vielfach werden zur Lebensmittelprüfung in sinnvoller Anwendung auch Methoden der klassischen Mikroanalyse herangezogen werden können; es wird nicht selten vorkommen, daß einer alten Makromethode durch Übertragung auf das Mikrogebiet der Weg sogar in die laufende Kontrolle der Überwachungsämter frei wird, da die Voraussetzungen dafür, kurze Ausführungsdauer und geringe Kosten, erfüllt werden. Daneben hat man aber auch danach getrachtet, die Ausführungsdauer der Analysen durch Vereinfachung der Arbeit noch weiter zu verkürzen. So hat z. B. W. Golub[160] eine Methode zur kolorimetrischen Stickstoffbestimmung in Genußmitteln ausgearbeitet. Dabei wird nach Aufschluß der organischen Substanz unter Vermeidung der Destillation des Ammoniaks direkt neßlerisiert und der Stickstoffgehalt gegen eine Vergleichslösung kolorimetrisch bestimmt. Die Methode wurde in guter Übereinstimmung mit der Kjeldahl-Probe zur Stickstoffbestimmung in verschiedenen Mehlsorten, in Roggen, Weizen, Gerste, Brot, Weißbrot, Rindfleisch, getrocknetem Fisch, Milch, Käse, Tabak und Leder herangezogen. In Ergänzung zu dem in Abschnitt „Metalle" angeführten Arsennachweisen seien hier einige spezielle Arbeiten erwähnt. G. W. Monier-Williams[161] weisen das Arsen in Lebensmitteln unter Verwendung von Bleifolien als Anode und einer Bleischale als Kathode elektrolytisch nach. Das Arsen wird bis zu Arsenwasserstoff reduziert, der, auf geeignete Weise in ein Hartglasrohr geleitet, als Arsenspiegel nachgewiesen wird. Bei 5 bis 6 Ampere und 7 bis 9 Volt gelingt es noch, 0,001 mg As nachzuweisen, wobei als besonderer Vorteil der Methode der Wegfall des langwierigen Zerstörens der organischen Substanz zu vermerken wäre. Mit Vorteil ist zur Arsenbestimmung in Nahrungsmitteln die Methode von Ivar Bang[162] verwendbar, worauf hier ausdrücklich aufmerksam gemacht sei. Von höchstem Interesse ist die Mitteilung

[159] Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg., **17**, 192—206.
[160] Ztschr. analyt. Chem., **70**, 119.
[161] Analyst, **48**, 112.
[162] Biochem. Ztschr., **161**, 195.

von H. Lührig[163], daß bei der Zerstörung der organischen Substanz nach dem Prinzip des Kjeldahl-Aufschlusses, selbst bei Verwendung eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure, Arsenverluste auftreten, was jedoch durch Zusatz geringer Zuckermengen vermieden werden kann. Verfasser gibt auch einen einfachen Arsennachweis an, den er an Kakaopulver demonstriert. Er ist sehr empfindlich, weshalb er auch in dem angeführten Fall noch funktionierte Das in dem Kakaopulver enthaltende Arsen stammte aus der zum Aufschließen verwendeten Pottasche, die aus dem Wollschweiß von mit arsenhaltigen Räudebekämpfungsmitteln behandelten Schafen erzeugt war. Der Nachweis wurde durch Kochen des Kakaos mit 16%iger Salzsäure unter gleichzeitigem Einhängen eines Kupferblechstreifens durch dessen Graufärbung erbracht. Zum genauen Nachweis spüllt man den Streifen ab, rollt ihn zusammen, legt ihn in die Vertiefung eines zweiten Kupferblechstreifens, bedeckt mit einem Objektträger, auf den das Arsen sublimiert wird. Der Nachweis erfolgt unter dem Mikroskop. W. D. Collins[164] macht darauf aufmerksam, daß der Arsengehalt mancher vegetabilischer Lebensmittel aus dem zu ihrer Behandlung verwendeten Schwefeldioxyd stammen kann. Er gibt eine modifizierte Gutzeitsche Probe an, bei der nicht die subjektive Begutachtung der Farbe des Arsenfleckes, sondern dessen objektive Längenmessung herangezogen wird.

Dimethylhydroresorcin verwenden A. Bernardin, M. Tartarini[165] zum Nachweis von Vanillin und Piperonal in Zuckerlösungen, der noch bei einer Konzentration von 0,0004165% gelingt. Ausführung: Die Probe wird mit Dimethylhydroresorcin versetzt, wodurch ein Kondensationsprodukt entsteht, das mit Eisen(III)-chlorid eine gelbbraune Färbung gibt. Das Dimethylhydroresorcin wird in verdünnter alkoholischer Lösung und die Eisenchloridlösung in einer Konzentration von 5% angewendet. I. Mc. Lang[166] weist bezüglich der Probe auf Vanillin darauf hin, daß der Nachweis mit HNO_3 330mal empfindlicher sei als die Reaktion mit Eisenchlorid. Seiner Ansicht nach wird die Probe am günstigsten in folgender

[163] Pharmaz. Zentralhalle, **67**, 1.
[164] Journ. Ind. Eng. Chem., **10**, 360.
[165] Annali Chim. Appl., **16**, 132.
[166] Chem. Trad. Journ., **79**, 73.

Art ausgeführt: 2 Volumteile der Probelösung werden mit einem Vol. konz. Salpetersäure erwärmt. Liegt das Vanillin in einer Konzentration von 1 : 2000 bis 1 : 3000 vor, so tritt bereits in der Kälte Gelbfärbung ein. Beim Kochen nimmt die Flüssigkeit eine rotbraune Färbung an, die dann wieder in Gelb übergeht. Den Nachweis von Vanillin in Vanillinzucker behandelt auch FRANZ WOHACK[167] in einer Arbeit über „Mikroanalytische Verfahren in der Nahrungsmitteluntersuchung". Außerdem wird in dieser Arbeit auch der Nachweis von Ameisensäure besprochen, die in letzter Zeit ja als Konservierungsmittel einige Bedeutung erlangt hat. Die „Gehaltsbestimmung von künstlichem Vanillin des Handels auf volumetrischem Wege" von V. ZANOTTI[168] beruht auf der Eigenschaft der OH-Gruppen des Vanillins, Alkali neutralisieren zu können. Verfasser gibt auch eine Farbreaktion an, indem Vanillinlösungen beim Kochen mit Quecksilbernitrat eine veilchenblaue Farbe annehmen. Die Möglichkeiten der Mikroanalyse in der Fettchemie behandelt C. NIGEMANN[169] in zwei Arbeiten, während RENÉ DUBRISAG[170] die „Anwendung von Kapillarverfahren auf die Analyse von Fetten" behandelt.

„Ein mikrochemisches Verseifungsverfahren" beschreibt L. ROSENTHALER[171]. Verfasser arbeitet im Gegensatz zu MOLISCH, der mit wässerigen Laugen arbeitet, mit gesättigter alkoholischer Kali- oder Natronlauge. Diese Lauge wird so hergestellt, daß man die Stangen mit destilliertem Wasser abspült, mit absolutem Alkohol nachwäscht und dann nur soviel absoluten Alkohol aufgießt, daß nicht das ganze Hydroxyd gelöst wird. Hernach wird vom Ungelösten abgegossen und durch ein Papierfilter filtriert — was bei alkoholischen Laugen möglich ist. Zur Untersuchung bringt man einen Tropfen — höchstens aber nur 2 mg — auf einen Objektträger, setzt die Lauge zu und bedeckt zur Vermeidung der Bildung von Karbonaten. Eine Differenzierung der verschiedenen Öle ist aber nach Verfasser nicht möglich. Lediglich das Rizinusöl bildet mit

---

[167] Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel, **42**, 290—298.

[168] Boll. chim. Farmac., **66**, 33—34.

[169] Farbenzeitung, **22**, 896—898, u. Chem. Umschau d. Fett- und Harzindustrie, **24**, 29.

[170] Chim. et Ind. **16**, Sondernummer II, 575—578.

[171] Schweiz. Apotheker-Ztg., **58**, 545.

seinen regelmäßigen rundlichen Aggregaten mit oft welliger Umrahmung eine Ausnahme. „Eine Verbilligung der Jodzahlbestimmung" nennt RUDOLF ERNST[172] eine Arbeit, in der er eine Halbmikromethode auf Basis des WIS'schen Verfahrens vorschlägt. Es wird dabei mit Einwaagen von 0,03 bis 0,1 g gearbeitet, die sich bei festen Fetten etwas vergrößern. Nach Angabe des Verfassers betragen die Kosten seines Verfahrens nur 20% der Originalmethode. Ein anderes Halbmikroverfahren der Jodzahlbestimmung haben B. M. MARGOSCHES und EDUARD NEUFELD[173] ausgearbeitet, indem die Einwaage des ursprünglichen Verfahrens auf die Hälfte herabgesetzt wurde[174].

Nach H. LÜHRIG[175] ist die Bestimmung der Jodzahl nach HANUS auch bei Fettmengen bis zu 10 mg herunter gut durchführbar. Es wird ein Halbmikroverfahren vorgeschlagen, mit Einwaagen von 40 bis 50 mg Fett, die in 1 ccm Chloroform gelöst werden, worauf man 1 bis 3 ccm der Jodbromlösung zusetzt. Nach 15 Minuten wird mit n/30- bis n/40-Thiosulfatlösung zurücktitriert. In der gleichen Arbeit interessiert noch die Mitteilung, daß die Rohfaserbestimmung nach WEENDER einer Übertragung auf das Mikrogebiet nicht zugänglich ist.

Eine mikroanalytische Bestimmung der Verseifungszahl bringen EWALD MATTHES und HERMANN ZIEGENSPECK[176] in Vorschlag, wobei konzentrierte Laugen verwendet werden. „Mikroanalytische Methoden in der Ölanalyse" beschreiben AUGUSTUS H. GILL und HENAY S. SIMMS[177] und geben Vorschriften zur Verseifungs- und Jodzahlbestimmung in 1 bis 2 Tropfen. Die Dichte bestimmen sie in einem „Hydrometer", das aus einem kleinen, unten aufgeblasenen, kalibrierten Glasröhrchen besteht. JADWIGA WASILEWSKA[178] berichtet über eine Modifikation und über die Anwendung der BANGschen Mikromethode der Fettsäurebestimmung. Über den „Wert der

---

[172] Seife, **6**, 462—464, 20/4.

[173] Chem.-Ztg., **50**, 210—211.

[174] Vergl. MARGOSCHES, HINNER und FRIEDMANN, Ztschr. angew. Chem., **37**, 982.

[175] Pharmaz. Zentralhalle, **63**, 411—416.

[176] Süddeutsch. Apotheker-Ztg., **66**, 245—246.

[177] Journ. Ind. and Engin. Chem., **13**, 547—552.

[178] Trav. de l'inst. M. NEUCKI, **28**, 1923.

Farbenreaktionen in der Ölanalyse" schreibt JAEQUES SOUOL[179]; Verfasser weist die Überlegenheit der Farbreaktionen gegenüber den rein chemischen und physikalischen Methoden nach. ADAM STANISLAW KOSS[180] modifizierte die Methode von LEWKOWITSCH zur Unterscheidung der trocknenden von den halb- und nichttrocknenden Ölen folgendermaßen: Auf einem Uhrglas werden 20 Tropfen des zu untersuchenden Öles mit 3 Tropfen einer Schwefelsäure von der Dichte d = 1,84 versetzt, die in einem trocknenden Öl am Boden des Uhrglases einen dunklen Kreis bildet, der seine Form beliebig lange beibehält. Dagegen verändert der Kreis in einem halb- oder nichttrocknenden Öl schon nach einigen Sekunden, längstens aber nach einer Minute seine Form derart, daß er sich in vom Mittelpunkt nach dem Rand zu verlaufenden Zickzacklinien ausbreitet. Eine Ausnahme bilden nur Rizinusöl und Fischtran, die aber leicht an anderen Merkmalen erkannt werden können. Auch mit Salpetersäure sind die trocknenden Öle zu erkennen, da sie sich nach Versetzen mit dieser Säure in heftiger Reaktion bis auf 80 bis 95° erwärmen, während die anderen Öle nur eine Temperatursteigerung bis zu 27° zeigen.

Für die Molekulargewichtsbestimmung von Ölen empfiehlt OTTO WEBER[181] die RAST'sche Methode, die von HOUBEN[182] auch auf die Bestimmung von Flüssigkeiten übertragen wurde.

H. D. POWELL[183] gibt ein Verfahren zum „Nachweis von Erdnußöl in Olivenöl" an, indem er die Verfahren von BALLIER und LÜERS modifiziert. Da mit 1 g Öl gearbeitet wird, kann man von einem Halbmikroverfahren sprechen. F. F. SHELLEY[184] bemerkt zu dem Nachweis von Erdnuß- in Olivenöl, daß bei den mitunter beobachteten Vorkommen von Stearinsäure in Olivenöl oberhalb von 16 bis 17° auch bei der nach LÜERS abgeänderten Methode von BALLIER ein Niederschlag eintritt. „Eine Mikroreaktion auf Baumwollsamenöl" hat JOHANNES PRESCHER[185] ausgearbeitet. 1 ccm des

[179] Anal. Assoc. quim. Argentina, **12**, 448—460.
[180] Przemysl. Chemiczny, **4**, 161—165.
[181] Gas- u. Wasserfach, **68**, 10.
[182] Journ. prakt. Chem., **105**, 27.
[183] Analyst, **50**, 395—396.
[184] Analyst, **50**, 498.
[185] Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel, **51**, 234—235.

Öles wird mit 2 ccm HALPHEN'schen Reagens gemischt und ein Kapillar-U-Röhrchen zur Hälfte damit gefüllt. Dann werden die beiden Enden zugeschmolzen und das Röhrchen durch 15 bis 30 Minuten in siedendem Wasser erhitzt. Hernach beobachtet man die Farbe des Öles gegen ein weißes Papier. Zur Prüfung auf Baumwollsamenöl wurde auch die Fluoreszenzanalyse vorgeschlagen. R. H. FASH[186] will die Fluoreszenz von Cottonöl auf die Gegenwart von Mineralöl zurückführen, das aus dem Baumwollsamenöl selbst durch Zersetzung entstehen soll. P. W. TOMPKINS OF CURTIS und TOMPKINS SAN FRANCISCO[187] erklären, daß die Fluoreszenz von Cottonöl und Leinöl nicht unbedingt auf der Gegenwart von Mineralöl oder Harzöl beruhen muß. Eine für die Bewertung der BAUDOUIN'schen Reaktion wichtige Beobachtung hat P. HONIG[188] gemacht. Nach ihm hängt die Stärke des Probenausfalles von der Reaktion des eventuell verwendeten Adsorbens ab. Saure Bleichmittel wirken spaltend auf Sesamin unter Bildung von Sesamol. Sesamin wird durch Kohle und Bleicherde adsorbiert. Sauerstoffabgebende Stoffe wirken auf die Reaktion störend. „Die Farbreaktionen auf Lebertran" untersuchte ARTUR D. HOLMES[189]. Er stellt fest, daß die Farbreaktionen mit Schwefelsäure und Salpetersäure nicht zuverlässig sind und eine Identifizierung der einzelnen Lebertranarten nicht möglich sei, da sie sehr von der Verarbeitung und Lagerung der Trane abhängig sind. Werden die Trane anderer Fische sorgfältig hergestellt, so geben sie die gleichen Reaktionen wie die aus der Leber des Stockfisches bereiteten Trane. WILMER C. POWICK[190] gibt einen neuen Nachweis von Acrolein an, der auch eine Erklärung für die KREIS'sche Reaktion mit Phloroglucin-Salzsäure auf ranzige Fette gibt, da man in Analogie annehmen muß, diese werde durch ein Acroleinperoxyd ausgelöst. Der POWICK'sche Nachweis wird folgendermaßen ausgeführt: 1 bis 2 Tropfen einer verdünnten Acroleinlösung und ein Tropfen einer 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung werden gemischt und nach einer Minute mit 5 ccm Salzsäure und 5 ccm einer ätheri-

[186] Cotton Oil Press 5, **9**, 31.
[187] Cotton Oil Press 5, **2**.
[188] Chem. Weekbl., **22**, 509—512.
[189] Journ. Americ. Pharm. Assoc., **13**, 532—535.
[190] Ind. and Engin. Chem., **15**, 66.

schen 1%igen Phloroglucinlösung durchgeschüttelt. Die Säureschicht färbt sich tiefrot und zeigt im Spektroskop eine Absorptionsbande in Gelbgrün. Bei Fehlen von H_2O_2 tritt nicht die Färbung, sondern ein purpurroter Niederschlag auf. Crotonaldehyd gibt ohne H_2O_2 eine rasch verschwindende Rotfärbung. Vanillin, Eugenol, Zimtaldehyd, verharztes Terpentinöl und Cottonöl geben bereits ohne H_2O_2 Rotfärbung, die im Spektroskop eine Absorptionsbande in Grünblauviolett zeigt. E. M. Chamot[191] benützt zur Unterscheidung frischer von alter Butter sowie von Butterfett und Kunstbutter das Polarisationsmikroskop, in dem nur frische Butter bei eingeschalteten Gipsblättchen ein einheitlich rotes Gesichtsfeld gibt. Auch F. M. Litterscheid[192] empfiehlt zur Vorprüfung von Butter das Polarisationsmikroskop, mit dem man reine Butter von ausgelassener und renovierter Butter, von Margarine, von Butter-Margarine-Mischungen und von konservierter Butter unterscheiden könne.

H. Lührig hat eine „Halbmikrochemische Bestimmung von Wasser, Fett und Kochsalz in Butter und anderen Speisefetten" angegeben[193]. Die Wasserbestimmung in Butter, Margarine usw. wird dabei in Einwaagen von 1 g in Aluminium- oder in Porzellangefäßen durchgeführt; kleinere Einwaagen soll man möglichst vermeiden, da sonst die Gewichtsdifferenzen bei dem wiederholten Erhitzen zu stark sich auswirken. Nach Vertreiben des Wassers muß eine Überhitzung unbedingt vermieden werden, wobei mit der Wasserbestimmung zweckmäßig die Mikrofettbestimmung verbunden wird, während im Rückstand der Fettbestimmung das Kochsalz volumetrisch bestimmt werden kann. Die Übereinstimmung mit den Makromethoden ist gut, doch benötigt eine Untersuchung der Zusammensetzung von Butter oder Margarine nur eine Stunde.

L. Ekkert[194] lieferte einen „Beitrag zu den Farbreaktionen des Saccharins", wobei er neben einer Übersicht über die bekannten Farbreaktionen eine neue mit Wasserstoffsuperoxyd und Natriumnitrit angibt.

---

[191] Elementary Chemical Microscopy, 2. Aufl., 1921, 261.
[192] Ztschr. angew. Chem., **38**, 135.
[193] Pharmaz. Zentralhalle, **63**, 505—508.
[194] Pharmaz. Zentralhalle, **67**, 821—822.

Eine Farbenreaktion auf Saponine gibt C. A. MITCHELL[195] bekannt. Nach ihm geben gelöste Saponine mit Nitraten auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure eine blutrote Färbung. Einen Nachweis von bitteren in süßen Mandeln arbeitete WILHELM PLAHL[196] auf Grund der durch die Amygdalinzersetzung entstehenden Blausäure aus. „Eine Bestimmungsmethode von Stärke in Pektinsäften" veröffentlichte HANS ECKART[197]; sein kolorimetrisches Verfahren gestattet noch den Nachweis von 0,01% Stärke in Pektinsäften.

W. REIDEMEISTER[198] beschreibt die Erkennung der wichtigsten Früchte in Marmeladen. M. WEGENAAR[199] gibt eine Reaktion an, die noch den Nachweis von 5 mg Zitronensäure in frischen Fruchtsäften gestattet.

GLAMSER[200] lieferte „Einen Beitrag zur mikroskopischen Untersuchung von Wurstwaren mit der Gelatineeinbettungs-Gefrierschnittmethode", die mit Hilfe der Giemsafärbung die qualitative Feststellung der verwendeten Organe gestattet.

„Über eine empfindliche Reaktion auf Kupfer" berichtet K. SCHERINGER[201]; der Nachweis, der mittels des stark gefärbten $CuBr_2$ geführt wird, ermöglicht noch den Nachweis von 0,0005 mg Kupfer und eignet sich auch zum Kupfernachweis in Nahrungsmitteln. CECIL H. CRIBB und A. L. STILL[202] weisen „Zink in konservierten Erbsen" nephelometrisch mit Ferrocyanid nach. Die Verfasser finden, daß diese Ausführungsart zuverlässiger als mit Sulfid sei. Einen interessanten „Nachweis von Trockenei im flüssigen Ei" hat CHR. HOHENEGGER[203] angegeben. Auf einer Glasplatte werden mit einer Pipette 6 bis 7 Tropfen der Probe an der Luft eintrocknen gelassen. Bei einem flüssigen Ei entstehen geradlinig von der Mitte aus verlaufende Strahlen, während bei einem Gemisch mit Trockenei ge-

[195] Analyst, **51**, 181.
[196] Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel, **48**, 241—243.
[197] Konserven-Industrie, **12**, 409—410.
[198] Ztschr. f. Unters. Lebensmittel, **53**, 81—101.
[199] Pharmac. Weekbl., **61**, 49—59.
[200] Ztschr. f. Fleisch- und Milchhygiene, **36**, 287—291.
[201] Pharmac. Weekbl., **62**, 173—174.
[202] Analyst, **50**, 395.
[203] Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel, **46**, 91—92.

krümmte und netzartig verzweigte, mit der Nervatur eines Blattes vergleichbare Linien sich bilden. E. SPAETH[204] beschreibt allgemeine qualitative Prüfungen von Backpulver, wobei er auch Mikromethoden bespricht. W. HERTER[205] gibt eine „Anleitung zur mikroskopischen Untersuchung von Gebäcken auf Art und Menge der Bestandteile" an. Es sei hier auch auf eine Arbeit von ROGER I. WILLIAMS[206] hingewiesen, der die mikroskopische Beobachtung des Wachstums von Hefezellen zu einer einfachen Prüfung auf gewisse Vitamine heranzieht.

V. BERMANN[207] liefert den Beweis dafür, daß Methoden der klassischen Mikroanalyse für Zwecke der Warenprüfung mit vollem Erfolg herangezogen werden können.

Er führte bei Einwaagen von 15,3 mg Stickstoffbestimmungen in Gerste, Hefe und Melasse in der PREGL'schen Apparatur nach dessen Vorschriften durch. Verfasser nimmt in der Arbeit auch dagegen Stellung, daß für derartige Mikroproben keine Durchschnittsmuster erreichbar seien. Er gibt auch Anleitungen, wie Getreidemuster zur Erzielung von Durchschnittsproben zu behandeln sind. ANNELIESE NIETHAMMER[208] zieht die Acetaldehydbestimmung mit Hilfe des GRIEBEL'schen Mikrobechers zur Unterscheidung von keim- und nichtkeimfähigem Mais, Roggen, Weizen und Leguminosen heran. Im Zusammenhange sei auf eine im Abschnitt „Drogen und Arzneimittel" referierte Arbeit von NORMAN EVERS über einen Farbennachweis von Mutterkornalkaloiden hingewiesen. Die Beeinflussung des Wachstums von Hefezellen durch Vitamine zieht P. D. TEDING VAN BERKHOUT[209] zu einer mikrobiologischen Prüfung des Grades der Polierung von Reis heran.

Für die mikroskopische Prüfung von Mehlen und Mehlprodukten schlägt JUSTIN GREGER[210] Rhodankobalt als mikrochemisches Reagens vor. Dadurch werden die wasserlöslichen Anteile der Stärke

[204] Pharmaz. Zentralhalle, **60**, 557—567, 559, 597—604, **61**, 13—17, 51—56.

[205] Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel, **38**, 65, und Ztschr. f. ges. Getreidewesen, **11**, 65—72.

[206] Journ. Biol. Chem., **38**, 465—486.

[207] Mikrochemie, **II**, 169.

[208] Mikrochemie, **VII**, 227—230.

[209] Mededeel. v. d. dienst d. volksgezondheit in Nederlandsch-Indie, **1926**, 489—502.

[210] Biochem. Ztschr., **185**, 483—541.

(Amylose) gelöst und die Gewebeteile aufgehellt und je nach der Art verschieden gefärbt. A. C. RÖTTINGER[211] hat eine „Halbmikromethode zur Kleberbestimmung in Mehlen" ausgearbeitet. Verfasser weist nach, daß bei der Bestimmung des durch Auswaschen gewonnenen Klebers unvermeidbare Fehlerquellen auftreten, die Schwankungen der Resultate bis zu 0.5% verursachen. Von der Annahme ausgehend, daß die Fehler bei kleineren Substanzmengen ebenfalls kleiner werden, verringerte er die Einwaage auf 1 g Mehl, so daß bei der praktischen Anwendung der Methode im Betrieb noch eine Mikrowaage vermieden, ja sogar mit einer auf 0.01 g genauen Waage das Auslangen gefunden werden kann. Zur Durchführung von Serienbestimmungen wurde ein eigener Apparat konstruiert, mit dem nach folgender Vorschrift gearbeitet wird: Die auf 0.01 g genau abgewogene Menge von 1 g Mehl wird in einem kleinen Beutel aus entsprechendem Stoff mit einigen Tropfen Wasser zu einem Teig angerührt, den man eine halbe Stunde rasten läßt und hierauf unter einem dünnen Wasserstrahl ausknetet. Das Ende des Auswaschens kann mit der Jodprobe erkannt werden. Die Trocknung des im Beutel zurückbleibenden Klebers wird in kleinen Metallschälchen vorgenommen, die man auf einem Gerüst in eine Eprouvette, die in ein Wasserbad eingehängt und gleichzeitig evakuiert wird, einsetzt. Die ganze Bestimmung dauert einschließlich des Rastens des Teiges und des Trocknens des Klebers 2 Stunden. Verfasser hat auch einen Faktor (2.95, rund 3) zum Umrechnen des Trocken- auf Naßkleber in vielen Versuchen bestimmt. Einen „Beitrag zur Mehlanalyse" liefert GIOVANNI SMIRICH[212]. Er benützt zur mikroskopischen Bestimmung der Kleieteilchen in Mehlen und Backwerken Glycerinschwefelsäure, indem er 5 bis 10 g der Probe damit versetzt, unter Rühren 5 bis 10 Minuten erhitzt und die warme Flüssigkeit auszentrifugiert. Das Sediment wird dann mikroskopisch untersucht.

Seit dem Aufkommen der Mehlbleichung spielt der Nachweis der Bleichungsmittel eine große Rolle. JAMES MÜLLER[213] berichtet über einen Nachweis von Persulfat in Mehl. Persulfat sowie ein Gemisch von Benzoylperoxyd, saures Ca-Phosphat und Ca-Phosphat (Novadelose) setzt aus Kaliumjodidlösung Jod in Freiheit, Benzoylsuper-

[211] Mikrochemie, **VII**, 106.
[212] Annali Chim. appl., **17**, 81—82.
[213] Journ. Soc. Chem. Ind., **43**, T. 239—240.

oxyd jedoch erst in der Hitze. Als Reagens dienen 1% KJ-Lösung und wässerige Stärkelösung. Sollten beide besprochenen Stoffe nebeneinander nachgewiesen werden, so muß man das Persulfat mit H_2O extrahieren.

„Eine biochemische Reaktion des gealterten Maismehles" geben J. Vintilesco und M. Haimann[214] bekannt. S. Rothenfusser[215] benützt zum halbmikrochemischen Nachweis von Benzoylsuperoxyd Di-p-diaminodiphenylamin, mit dem es eine Grünfärbung gibt. A. K. Epstein und B. R. Harris[216] haben einen Nachweis von Naphthalin in Mehl (1 : 100.000) mit Hilfe einer Farbreaktion mit sublimiertem Aluminiumchlorid ausgearbeitet.

Zur Prüfung von Stärke und Aleuron schlägt Fritz Netolitzky[217] alkoholische Kalilauge vor. Dox und Roark[218] geben eine Methode zur Bestimmung der Verkleisterungstemperaturen unter dem Mikroskop an. C. K. Francis und O. C. Smith verfeinerten die Methode der Bestimmung unter dem Mikroskop, indem sie die Polarisation heranzogen. Sobald nämlich die Verkleisterung eintritt, hören die polarisierenden Eigenschaften der Stärke auf. Die Verkleisterung wird in einem durch Warmwasser gespeisten Kasten am Mikroskop durchgeführt. Über den Nachweis von Kartoffelstärke in Brot haben gearbeitet: Schütz und Wein[219], E. Uhna[220], L. Rosenthaler[221].

Verschiedene „Mikromethoden zur Fettbestimmung der Milch" hat Otto Kurz[222] ausgearbeitet. Im ersten Verfahren stützt er sich auf die Methode von Gottlieb Röse, die den Mikroverhältnissen angepaßt wird, während bei dem zweiten die Milch in Löschpapier aufgesaugt wird, worauf die Fettmenge nach J. Bang's Methode zur Blutfettbestimmung erfaßt wird. Ein drittes Verfahren, welches die genauesten Ergebnisse gibt, bestimmt das Fett nach dessen Ausschütteln mit Chromsäure. Alle drei Verfahren ge-

[214] Bul. Soc. de Chimie din Romania, **4**, 17—20.
[215] Chem.-Ztg., **49**, 285.
[216] Cereal Chemistry, **3**, 60.
[217] Festschrift Al. Tschirch, 1926, 362—365.
[218] Journ. Amer. chem. Soc., **39**, 742.
[219] Chem.-Ztg., **39**, 43.
[220] Ztschr. f. Unters. Lebensmittel, **36**, 49.
[221] C., **1924**, I, 451.
[222] Mikrochemie, **I**, 78.

statten, bei guter Übereinstimmung mit den Makromethoden, noch eine Fettbestimmung in 0,25 ccm Milch durchzuführen. „Über halbmikrochemische Milchuntersuchung" berichtet H. LÜHRIG[223]. Nach ihm verwendet man zur Dichtebestimmung der Milch kleine REISCHAUER'sche Pyknometer von 2, 3 und 5 ccm Inhalt; hat die verwendete Waage eine Empfindlichkeit von 0,2 mg, so können einwandfreie Resultate erzielt werden. Zur Fettbestimmung nach GOTTLIEB RÖSE verwendet Verfasser 1 ccm Milch und Röhren von 30 ccm Inhalt, die $^1/_{20}$-ccm-Einteilung besitzen; bei der üblichen Arbeitsweise werden 0,4 ccm NH_3, 1,5 bis 2 ccm starker Alkohol und je 5 ccm Äther und Petroläther verwendet. Die mikrochemische Bestimmung von N×6.25 in der Milch bespricht O. PATZAU[224]. Man benötigt dazu 2 ccm Milch, die mit Essigsäure gekocht werden. Der entstandene Niederschlag wird für die Untersuchung verwendet.

WILHELM MÜLLER[225] überträgt die Mikrochlorbestimmung von J. BANG auf die Milchuntersuchung. 0,1 ccm der gut gemischten Milch werden auf einem geeigneten Filtrierpapierstückchen aufgesaugt und in einem Reagenzglas mit soviel 92%igen Alkohol versetzt, daß derselbe das Blättchen um 5 mm überragt. Man läßt fünf Stunden stehen, gießt die Lösung durch ein kleines Filter in ein Becherglas von 15 ccm Inhalt und wäscht mit wenig Alkohol nach. Das Chlor wird im Filtrat unter Zusatz von einem Tropfen Kaliumbichromatlösung mit n/100-Silbernitratlösung volumetrisch bestimmt. E. HEKMA[226] beschreibt „ein Verfahren zur Erkennung eines Gemisches roher Vollmilch mit (pasteurisierter) Magermilch". Verfasser zieht dazu die Milchzellen-Trypanblau-Methode heran[227]. Ein Merkmal einer derartigen Vermischung ist nach dem Verfasser auch die Färbung der „Schaumhäutchen", die aus dem Zentrifugalsediment stammen. „Über die Unterscheidung von Buttermilch und angesäuerter Zentrifugenmilch" berichtet E. BROUWER[228]. Verfasser

[223] Pharmaz. Zentralhalle, **62**, 437.

[224] Österr. Chem.-Ztg., **29**, 53—54.

[225] Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg., **15**, 89.

[226] Jaarverslag van de „Vereenigung tot exploitatie eener proefzuivelboerneri" te Hoorn **1924**, 1—3.

[227] **Jaarverslag over het Jaar 1923**, 43.

[228] Jaarverslag van de „Vereenigung tot exploitatie eener proefzuivelboerneri" **1924**, 11—13.

konstatiert, daß eine diesbezügliche Unterscheidung auf chemischem Wege schwieriger sei, mikroskopisch sei sie dagegen durch die Gegenwart der Schaumhäutchen möglich, da diese in der Buttermilch fast ganz fehlen. Dagegen enthalte letztere viele zellige Elemente und noch zahlreiche Butterklümpchen. Eine Methode für einen mikroskopischen Nachweis von kondensierten Milchprodukten beschreibt D. W. Horn[229], bei der die Milch in mit Gummistopfen verschlossenen Glasröhrchen mit 200 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert wird. Die am Stoppel zurückbleibenden Teilchen werden getrocknet und mit Methylenblau zur Bestimmung ausgefärbt.

„Über die mikrochemische Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl" und ihre Anwendung in der Analyse der Zuckerindustrie berichtet Vlad. Staněk[230]. Über die Erkennung von Zuckern mit Hilfe der durch Impfen angeregten Mikrokristallisation berichtet C. Denigès[231]. R. Ofner[232] macht in bezug auf die Anwendung des Soldaini'schen Reagens auf zwei Umstände, die bei Reihenprüfungen von Roh- auf Invertzucker von Bedeutung sind, aufmerksam: 1. Anwendung eines Calziumchloridbades, in dem das Reaktionsgemisch einige Minuten bei 105 bis 106° im Kochen erhalten werden muß, und 2. die Anwendung des nach Verfasser hergestellten Reagens, das erst bei einem Gehalt von mehr als 0,04% Invertzucker einen Niederschlag gibt, während das nach Soldaini hergestellte Reagens schon bei weit weniger als 0,04% einen Niederschlag gibt. L. v. Noel[233] hat einen „Teerfarbstoffnachweis in Zuckercouleur" ausgearbeitet. Bei Anwendung genügend großer Verdünnungen gelingt es ihm, durch Ausfärben eines Fadens, den er statt mit $NaHSO_4$ mit Weinsäure umfärbt, noch 1% Teerfarbstoff einwandfrei in Zuckercouleur nachzuweisen. Über den qualitativen Nachweis von Vanillin und Piperonal in Zuckerlösungen mittels Dimethylhydroresorcin von A. Bernardini und M. Tartarini[234] wurde bereits an anderer Stelle gesprochen.

„Über eine Mikromethode zur Bestimmung des Coffeins im Kaffee"

[229] Americ. Journ. Pharm., **96**, 365.
[230] Ztschr. f. Zuckerindustrie der Tschechosl. Republ., **45**, 323—326, 335—338.
[231] Bull. soc. pharm. Bordeaux, **63**, 3—10.
[232] Ztschr. f. Zuckerindustrie der Tschechosl. Republ., **50**, 53—54.
[233] Pharmaz. Zentralhalle, **67**, 33—35.
[234] Annali Chim. Appl., **16**, 132—134.

berichtet August C. Röttinger[235]. Verfasser trennt das Coffein nicht im Soxhlet-Apparat, sondern durch Ausschütten mit Chloroform ab. Wird mit Ammoniak nur gerade befeuchtet, so liefert Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff gleich gute Resultate.

Statt der Reinigung des Rohkoffeins mit Kaliumpermanganat bestimmt Verfasser den Stickstoff in der Pregl'schen Apparatur. Das ganze Verfahren arbeitet mit einer Fehlergrenze von 0,02%. Einen „Beitrag zur Unterscheidung des Coffeins vom Theobromin" lieferte Otto Frey[236].

Einen „Nachweis und mikrochemische Bestimmung der Samenbestandteile und Schalen in Kakaosorten" hat Ch. Arragon[237] ausgearbeitet. Eine mikroskopische Methode, den Schalenanteil in Kakaopulver zu bestimmen, geben W. Plücker, A. Steinruck und F. Stark[238] an. Cath. H. Koperberg[239] bestimmt den Kakaoschalenanteil in Kakao durch Auszählen der in 2 mg Kakao enthaltenen Schalenfragmente; dabei entsprechen nach dem Verfasser 2% Schalen 16 Fragmenten, 5% 36 Fragmenten. Zum Aufschluß der Substanz geht Verfasser folgendermaßen vor: 2 mg Kakao werden 1 Minute lang in 2 ccm 10%iger Kalilauge gekocht, nachher im Trommsdorf-Röhrchen mit Wasser auf 10 ccm aufgefüllt und abgeschleudert. Nach Abgießen der Flüssigkeit wird neuerdings mit 10 ccm Wasser ausgewaschen und abgeschleudert, dann mit 2 ccm 5%iger Kalilauge im Reagenzglas 1 Minute gekocht, abermals abgeschleudert und schließlich unter dem Mikroskop in Glycerin ausgezählt. Bei Kakaopulver des Handels sollen in 2 mg nicht mehr als 10 Fragmente zu zählen sein. Über die mikroskopische Bestimmung des Schalengehaltes von Kakaopulver hat auch Richard Turnau[240] gearbeitet. Er gibt ein Bleichverfahren mit stark verdünnter NaOH und H_2O_2 an und nimmt die Bestimmung nach der Methode der Sklereidenzählung nach Griebel und Sonntag[241] vor. Verfasser gibt den Sklereidengehalt verschiedener Pulver an und bemerkt, daß zum

[235] Ztschr. f. Unters. Lebensmittel, **53**, 146—151.
[236] Pharm. Monatshefte, **3**, 73—74.
[237] Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg., **15**, 219—221.
[238] Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel, **50**, 307.
[239] Chem. Weekbl., **23**, 64—66.
[240] Ztschr. f. Unters. Lebensmittel, **53**, 483—486.
[241] Ztschr. f. Unters. Lebensmittel, **51**, 185.

Entfetten sich auch Trichloräthylen sehr gut bewährt, was Referent bestätigen kann. Es sei hier auch auf die gelegentlich der Mehluntersuchungen referierte Arbeit von Justin Greger (s. Seite 292) über die Anwendung von Rhodankobalt aufmerksam gemacht, die auch für die Untersuchung der Kakaopulver auf Schalenanteile Bedeutung hat.

Konservierungsmittel.

Der Nachweis von Konservierungsmitteln spielt in der Warenprüfung eine bedeutende Rolle und ist durchaus nicht nur auf die wichtigste Warengruppe — die Lebensmittel — beschränkt. In einer Unzahl von Fällen müssen die verschiedensten Waren gegen die mannigfaltigsten Einflüsse von außen her geschützt, also konserviert werden, um sie so vor dem Verderben zu schützen. Die Anwendung eines unrichtigen Konservierungsmittels kann manchmal verhängnisvolle Folgen nach sich ziehen, in manchen Fällen wieder ist im Interesse der Verbraucher die Verwendung von Konservierungsmitteln überhaupt verboten. Man sollte meinen, daß bei dieser Sachlage und den schon besprochenen spezifischen Eigenschaften der Mikromethoden diese in ganz besonderem Maße für die Prüfung von Waren auf Konservierungsmittel herangezogen würden. Dies ist in der Berichtsperiode aber nur auf dem Gebiete der Lebensmittel der Fall gewesen und hier auch nur in bescheidenem Maße. Hauptsächlich befassen sich die Arbeiten mit dem Nachweis von Borsäure, Benzoesäure und vor allem auch von Formaldehyd.

Über den mikrochemischen Nachweis der Borsäure mit Hilfe der Curcuma-Reaktion veröffentlichten E. M. Chamot und H. J. Cole[242] zu Beginn der Berichtsperiode eine Arbeit. Die Verfasser verwenden als Fasermaterial Viskoseseide und geben eine Vorschrift zur Herstellung von Curcumafasern, die auch auf Baumwolle, Flachs, Roh- und gereinigte Seide angewendet werden kann. Die genannten Fasern geben mit Curcuma eine einwandfreie Borsäurereaktion, während Wolle und Mohär z. B. mit Alkali keine Blau-, sondern meist eine Grünfärbung geben. Die Empfindlichkeit der Reaktion mit Viskose wurde von den Verfassern mit 0,000025 mg Borsäure im Tropfen gefunden und sei so groß, daß bei Ausführung der Reaktion borhaltige Gläser vermieden werden müssen. Dampft man ohne An-

[242] Journ. Int. Chem., **10**, 48.

säuern ein, so können auch Borate und freie Borsäure unterschieden werden, da erstere weder Rosa- noch Blaufärbung geben.

Die Herstellung eines hochempfindlichen Kongopapiers beschreibt F. W. Horst in zwei Veröffentlichungen. In der ersten[243] berichtet er, daß vor der Verwendung das Handelsprodukt des Farbstoffes von Schmutzfarbstoffen befreit werden müsse und daß die Farblösung frei von fixem Alkali sein müsse. Seine Arbeitsvorschrift besagt, daß der Farbstoff in heißem Wasser gelöst, mit Kochsalz gefällt und nach neuerlichem Lösen in heißem Wasser mit Salzsäure gefällt werde. Zum Färben der Papierstreifen löst man die Farbsäure unter Zusatz von Ammoniak und spritzt die Streifen zur Erzielung reiner Farbtöne mit kaltem, destilliertem Wasser ab. In der zweiten Mitteilung[244] gibt Verfasser bekannt, daß die Empfindlichkeit des Kongopapiers noch weiter gesteigert werden könne, wenn man eines der beiden Na-Atome des neutralen Farbstoffes durch Säure bindet. Dies kann man durch Verwendung eines sauer reagierenden Rohpapiers oder durch Zusatz zur Bindung der Halbsäure ungenügender Säuremengen zur Farblösung erreichen. Zur Herstellung der salzsauren Lösung benützt Verfasser Betainchlorhydrat.

„Die Bestimmung kleiner Mengen Benzoesäure in Milch, Butter, Margarine, Fleisch und Eigelb" beschreibt J. Grossfeld[245]. In der Arbeit wird auch eine Methode zur vollständigen Entfernung der Kolloide, die beim Ausschütteln stören würden, angegeben. Man klärt zu diesem Zwecke mit gelbem Blutlaugensalz und Zinksulfat. Bei Hackfleisch und Eigelb ist noch vorheriges Erhitzen zum Koagulieren des Eiweißes notwendig. Die quantitative Bestimmung erfolgt durch Kolorimetrieren gegen salzsaure Eisenrhodanidlösung. John Ralph Nichols[246] bestimmt kleine Mengen von Benzoesäure durch teilweise Überführung derselben in Salicylsäure mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Eisen(III)chlorid in der Wärme. Die Salicylsäure wird dann kolorimetrisch bestimmt. Verfasser bespricht auch die Anwendung der Methode auf die Lebensmittelprüfung.

[243] Ztschr. angew. Chem., **38**, 947.
[244] Ztschr. angew. Chem., **39**, 432—433.
[245] Ztschr. f. Unters. d. Lebensmitt., **53**, 467—483.
[246] Analyst, **53**, 19—29.

Über den „Fluornachweis in Nahrungs- und Genußmitteln" mit der Lanthanacetatmethode nach REGER und SCHULZ[247] findet sich eine Mitteilung des Chem. Laboratoriums Dr. HERMANN ULLEX[248], worin gezeigt wird, daß diese Probe zum Nachweis von Fluor als Konservierungsmittel in Lebensmitteln zu empfindlich sei, da z. B. schon der natürliche Gehalt von Fluor des Eigelbs einen starken Niederschlag gibt. Dieser Fall zeigt eine Besonderheit der Warenprüfung, daß nämlich der Empfindlichkeit der verwendbaren Reaktionen mitunter eine Grenze gesetzt ist, die durch die Menge der erlaubten Verunreinigungen der Fremdstoffe einer Ware gegeben ist. Es ist daher nicht jede mikrochemische Reaktion, die sich durch hohe Empfindlichkeit auszeichnet, für die Warenprüfung geeignet, sondern es muß gerade deshalb von ihrer Anwendung Abstand genommen werden. Zur Lanthanreaktion sei noch bemerkt, daß sie von H. LÜHRIG[249] mit gutem Erfolg angewendet wurde, da nach Verfasser der natürliche Gehalt an Fluor in den Lebensmitteln zu gering sei, als daß er durch diese Reaktion erfaßt werden könne. Nichtsdestoweniger verwendet auch der Verfasser z. B. zum Nachweis von Fluor in Eierlikören nicht die Lanthan-, sondern die Kalkmethode.

Unter den Stoffen, die auch für Konservierungszwecke Verwendung finden, ist in mikroanalytischer Beziehung das Formaldehyd am eingehendsten untersucht worden. Es seien daher die wichtigsten in Frage kommenden Arbeiten über Formaldehyd an dieser Stelle referiert.

Eine Methode, die sich durch die Einfachheit des Reagens auszeichnet, hat C. VAN ZIJP[250] angegeben. Er verwendet zum mikrochemischen Nachweis von Formaldehyd und Hexamethylentetramin Jod-Jodkalium-Lösung im Verhältnis 1 : 1 : 100. Formaldehyd wird durch Behandlung mit Ammoniak in Hexamethylentetramin übergeführt, das mit Jod-Jodkalium-Lösung einen charakteristischen, für mikroanalytische Zwecke gut geeigneten Niederschlag gibt. Das Verfahren gestattet noch den Nachweis von 0,3 mg Hexamethylentetramin. Einen „Nachweis sehr kleiner Mengen Formaldehyd bei

[247] Ztschr. angew. Chem., 38, 203.
[248] Chem.-Ztg., 49, 845.
[249] Pharmaz. Zentralhalle, 67, 513.
[250] Pharmac. Weekbl., 55, 45.

Vergiftungsfällen und in Konserven" hat CARLOS GHIGLIOTTO[251] ausgearbeitet. Verfasser weist nach, daß Eiweißstoffe den Nachweis auch sehr geringer Formaldehydmengen nicht stören und daß die Ansicht, Formaldehyd verbinde sich mit den Albuminen des Fleisches, irrig sei. Man kann daher Formaldehyd auch in Fleischkonserven nachweisen, doch bleibe die SCHIFF'sche Reaktion in diesem Falle aus. „Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Formaldehyd" hat GIOVANNI ROMEO ausgearbeitet. Dabei wird die Probe mit 2%iger Rosolsäurelösung versetzt und nach eventuellem Neutralisieren mit einer Sulfit-Bisulfit-Lösung eine Viertelstunde stehengelassen, worauf mit KOH auf Rot titriert wird. Wichtig ist die Erkenntnis von ARNOLD R. TANKARD und D. J. T. BAGNALL[252], daß auch Fischfleisch, das nicht mit Formaldehyd versetzt wurde, bei der Oxydationsreaktion auf Formaldehyd positive Reaktion gibt. Sie haben die Reaktion von SCHRYVER[253] überprüft und gefunden, daß dieselbe noch bei einer Verdünnung 2 : 1 Mill. positiv verläuft. Einen neuartigen Nachweis von Formaldehyd hat ROBERT COHN[254] ausgearbeitet. Er verwendet als Reagens Resorcinschwefelsäure. In einer anderen Arbeit[255] teilt Verfasser mit, daß der Nachweis von Ameisensäure durch Reduktion mit Magnesium und Schwefelsäure zu Formaldehyd und der Nachweis desselben mit Resorcinschwefelsäure viel genauer sei als die Methode von KRAUS und TAMPKE[256]. Er überprüfte seine Methode an Weinbrand und verschiedenen Spirituosen. JOSEPH L. MAYER[257] deckte „eine Fehlerquelle bei Anwendung von fuchsinschwefliger Säurelösung als Nachweis für Formaldehyd im Äthylalkohol" auf. Verfasser konnte nämlich zeigen, daß 95%iger Alkohol mit fuchsinschwefliger Säure und mehr oder weniger konzentrierter Schwefelsäure purpur- bis granatrote Färbung gibt, während 5- bis 10%ig verdünnter Alkohol farblos bleibt. Über die „Bestimmung von Formaldehyd in unreinen Lösungen" — ein Fall, der also für die Warenprüfung besondere

---

[251] Ann. Chim. analyt. appl., **7**, 39; Bull. soc. pharm. Bordeaux, **64**, 36.
[252] Analyst, **51**, 565—567.
[253] Proc. Royal Soc. London, Serie B 82, 226.
[254] Chem.-Ztg., **45**, 997—998.
[255] Ber. Dtsch. Pharm. Ges., **31**, 423—432.
[256] Chem.-Ztg., **45**, 521.
[257] Journ. Amer. Pharm. Assoc., **12**, 698—700.

Bedeutung hat — veröffentlichte Fr. Kuhl[258] eine Arbeit. Verfasser prüfte das Sulfitverfahren von Auerbach, das Wasserstoffsuperoxydverfahren von Blank und Finkenbeiner und das Jod- und Cyankaliumverfahren von Rominjus. Bei reinen Lösungen bewähren sich die genannten Verfahren alle gleich gut. Bei ganz verdünnten Lösungen versagt das Sulfitverfahren wegen unscharfen Farbenumschlages. Bei unreinen Lösungen hat sich das Cyankaliumverfahren am besten bewährt, speziell dann, wenn in den Lösungen Abbauprodukte von Proteinen enthalten sind. J. Aloy und A. Valdignie[259] haben einen interessanten Nachweis von Formaldehyd angegeben, der auf der eigenartigen Erscheinung der Zersetzung von organischen Verbindungen durch das Sonnenlicht bei Gegenwart von Uransalzen beruht[260]. Der Nachweis von Formaldehyd wird in folgender Weise durchgeführt: Zu 2 ccm Schwefelsäure werden 2 bis 3 Tropfen einer 1%igen Kodeinlösung und 1 Tropfen einer 1%igen Uranylacetatlösung oder Eisenacetatlösung gegeben; 1 Tropfen einer verdünnten Formaldehydlösung erzeugt sofort eine Blaufärbung. Empfindlichkeitsgrenze: 0,001 mg. Die Reaktion kann auch zum Nachweis von Formaldehyd in Nahrungsmitteln dienen. Sind diese fest, so werden sie zur Untersuchung mit Wasser extrahiert. Milch kann direkt verwendet, Rotwein muß vorher destilliert werden. Julius Freud[261] hat die Reaktion von Fillinger[262] für den „Formaldehydnachweis in Milch" untersucht und gefunden, daß man in viermal aufgekochter Milch Formaldehyd noch in einer Verdünnung von 1 : 40.000, nach 10 Minuten Kochzeit noch in einer Verdünnung von 1 : 15.000 nachweisen kann. Bei dem Verhältnis 1 : 30.000 und 10 Minuten Kochzeit gelingt der Nachweis nur mehr nach Destillation.

Th. Sabalitschka und Clothilde Harnisch[263] veröffentlichen mehrere Arbeiten über den Nachweis von Formaldehyd in kleinsten Mengen, in welchen verschiedene Verfahren überprüft und die jewei-

[258] Collegium, **1922**, 133—142.

[259] Journ. Pharm. et Chim. [8], **4**, 390—393.

[260] Die gleichen Verfasser, Bull. Soc. chim. France, **37**, 1135—40, und **39**, 792.

[261] Ztschr. f. Hyg. u. Inf. Krankh., **102**, 94—96.

[262] Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel, **16**, 226.

[263] Pharmaz. Zentralhalle, **67**, 324—327, 339—342, 357—359, 371—374, 387—390.

ligen Empfindlichkeiten angegeben werden. Die Verfasser fanden, daß bei Anwesenheit von Acetaldehyd, Furfurol, Kohlehydraten und vieler anderer Stoffe Formaldehyd in Lösungen von 1 : 50.000 nach folgenden Reaktionen eindeutig nachgewiesen werden kann: Von Judd, Sabalitschka und Risenberg, Cohn, Arnold-Mentzel, Rimini und Finke. Bei höheren Konzentrationen bewähren sich die Verfahren von Weber-Tollens, Pfyl-Reif-Hanner, Dané und Ditz. E. C. Crocker[264] macht in einer Arbeit Angaben über den systematischen Nachweis von Aldehydspuren und findet, daß für Formaldehyd die Resorcinprobe am empfindlichsten ist und mit Phlorogluzin eine Unterscheidung von aliphatischen und aromatischen Aldehyden möglich sei. Auch von E. W. Blain und T. Sherlock-Whoeler[265] wurden verschiedene Formaldehydnachweise überprüft und die Umstände aufgezählt, wann der eine oder andere anzuwenden ist. R. de Fazi[266] beschreibt eine neue Reaktion auf Aldehyde mit Azenaphthen. P. N. van Eck[267] benützt zum Nachweis verschiedener Aldehyde Benzidin, das mit ihnen zum Teil kennzeichnende Farbenreaktionen gibt. Verwendet man präpariertes Filtrierpapier, so kann man auch gasförmige Aldehyde erkennen.

Formaldehyd gibt nach längerem Stehen schwachgelbe Färbung, die beim Erhitzen kirschrot wird.

Acetaldehyd gibt ebenfalls Gelbfärbung, die aber viel rascher auftritt; beim Erhitzen ebenfalls kirschrot, auf Papier karminrot.

Acrolein gelb, in der Wärme orange.

Tiglinaldehyd auf Papier gelbrot.

Furfurol violett.

Citral intensiv gelb gefärbte feste Verbindung.

Cuminaldehyd orange gefärbte Kristalle.

Salicylaldehyd gelb.

Phenol wird nach Überführen in Salicylaldehyd identifiziert.

Vanillin dunkelorangerot. Sehr empfindlicher Nachweis. Praktische Verwendung bei der Untersuchung von Puddingpulvern und der Benzoesäure aus Benzoeharz, die stets Spuren von Vanillin enthält.

---

[264] Ind. Eng. Chim., **17**, 1158.

[265] Analyst, **43**, 110—112.

[266] Ztschr. analyt. Chem., **60**.

[267] Pharmac. Weekbl., **60**, 1204.

Piperonal stark gelb.
Zimtaldehyd dunkelblutrot.

Drogen und Arzneimittel.

Die Mikromethodik der Drogen- und Arzneimittelprüfung ist verhältnismäßig frühzeitig in Bearbeitung genommen worden und hat auch vielfach schon eine systematische Durchbildung erfahren.

Obwohl die Warengruppe eine Sonderstellung nicht nur in der Praxis, sondern auch auf dem Gebiete der Prüfung einnimmt, kann zur Erzielung einer vollständigen Übersicht über den Stand der mikromethodischen Warenprüfung auf ihre Besprechung nicht zur Gänze verzichtet werden. Auch hier ist die Zahl der spezifischen Mikromethoden, gemessen an den Möglichkeiten, noch nicht allzu groß. Man darf freilich nicht außer acht lassen, daß in einer sehr großen Zahl von Fällen, da es sich um einheitliche, chemisch wohldefinierte Substanzen handelt, die klassische Mikroanalyse die gegebenen Prüfmethoden an die Hand gibt: CH-, Stickstoff-, Chlor-, Schwefel-, Schmelzpunkts-, Siedepunkts-, Molekulargewichtsbestimmung, Mikrosublimation, Mikrokristallisation, Mikrokolorimetrie, Tüpfelanalyse und viele andere sind in diesem Zusammenhang zu nennen. Sofern es sich um die Bestimmung von pflanzlichen Drogen handelt, steht seit jeher die mikroskopische Prüfung mit all ihren Sonderarten im Vordergrund.

Die jeweils gesammelten Erfahrungen wurden auch verschiedentlich in einschlägigen Werken niedergelegt, von welchen hier folgende genannt seien: O. Tummann[268], H. Molisch[269], A. Mayrhofer[270].

Wm. H. Gsell und M. A. Dittmar[271] haben in vergleichenden Untersuchungen nachgewiesen, daß die mikrochemischen Verfahren gegenüber den Makromethoden keine Einbuße an Genauigkeit mit sich bringen, und haben mit Erfolg Aschenbestimmungen in Drogen, Gehaltsbestimmungen in organischen Salzen, Bestimmungen nach Kjeldahl und solche des Estergehaltes von ätherischen Ölen durch-

[268] „Pflanzenmikrochemie", Bornträger, Berlin 1913.
[269] „Mikrochemie der Pflanze", Gustav Fischer, Jena 1923.
[270] „Mikrochemie der Arzneimittel", Urban u. Schwarzenberg, Wien 1923, 1929.
[271] Ind. and. Eng. Chem., **17**, 808—809.

geführt. R. Wasicky und A. Mayrhofer[272] haben „die Anwendung mikrochemischer Methoden zur Prüfung von Arzneimitteln" genauer bearbeitet, welcher Veröffentlichung A. Mayrhofer unter dem gleichen Titel in der gleichen Zeitschrift (Nr. 55, S. 351—352, Nr. 56, S. 39—41, 47—48, 57—60) noch mehrere Arbeiten folgen ließ. William Figdor[273] stellt ebenfalls die Berechtigung der „Anwendung von Mikromethoden zur Untersuchung pharmazeutischer Zubereitungen" unter Beweis. Verfasser bestimmte: a) Alkaligehalt von Salzen organischer Säuren bei Einwaagen von 0,01 bis 0.05 g, b) Asche in Drogen mit 0,02 bis 0.04 g, c) Abdampfrückstand von Tinkturen und Fluidextrakten mit 2 ccm durch Trocknen während drei Stunden bei 110°, d) Ester- und Mentholgehalt in Pfefferminzöl mit 2 ccm Öl, e) Äther- und Petrolätherextrakte mit 1 g Substanz, f) Alkaloidgehalt von Drogen und Zubereitungen mit 0.5 g Droge oder Fluidextrakt, bezw. 2 ccm Tinktur. Die Methode wurde von A. Dieterle[274] zur Vermeidung von Emulsionsbildung durch Verwendung von reinem Äther oder Chloroform statt Äther-Petroläther-Mischung verbessert. Nach dem Verfasser kann Morphin in Opium mit der Methode nicht bestimmt werden. Über „die fraktionierte Lösung bei der mikroskopischen Arzneimittelprüfung" als wichtigen methodischen Behelf berichtet Conrad Stich[275]. „Die Kapillaranalyse und ihre Anwendung bei der Arzneimittelnormung" bespricht A. Stohmann[276] in zwei Arbeiten.

Zur schnellen Unterscheidung von Tinkturen schlägt Bohrisch[277] die Kapillaranalyse vor. Die Anwendung der Kapillaranalyse wird auch für Perubalsam vorgeschlagen. Hugo Platz[278] gibt eine diesbezügliche Methode an, mit deren Hilfe an zwei Tropfen der Probe die Unterscheidung von natürlichen und künstlichen Balsamen und der Nachweis des Verschnittes von natürlichen mit künstlichen geführt werden kann.

Die „mikrochemische Analyse von pharmazeutischen Extrakten"

---

[272] Ztschr. d. Allgem. österr. Apothekervereines, **55**, 305—307.
[273] Amer. Journ. Pharm., **98**, 157—162.
[274] Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharz. Ges., **261**, 77.
[275] Farbenzeitung, **68**, 349.
[276] Pharm. Ztg., **70**, 535—536, und **71**, 28—29.
[277] Apothekerztg., **41**, 386—388.
[278] Pharm. Ztg., **69**, 1037—38.

wurde von G. Issogglio[279] bearbeitet. Seine Methode ist besonders für narkotische Extrakte geeignet, die kennzeichnende Kristallfällungen und Farbenreaktionen geben. Verfasser machte Bestimmungen in: wässerigem Opiumextrakt, wässerigem alkalischen Belladonaextrakt, wässerigem alkalischen Hyocyamusextrakt, wässerigem alkalischen Brechnußextrakt, Hydrastisfluid, Chinafluid- und Kolombofluidextrakten.

„Pyroanalyse der Drogen" nennt L. Rosenthaler[280] eine Art Mikrovakuumsublimation, die vom Verfasser zur Erkennung von Drogen und Bestimmung ihrer wirksamen Inhaltsstoffe herangezogen wird. Er benützt dazu eine einfache Vorrichtung, die aus einem gebogenen Glasrohr besteht, das — mit einer Luftpumpe in Verbindung — in das die mit Glaswolle bedeckte Droge enthaltende Probierglas gesenkt wird. Die Sublimation wird durch Einstellung des Probeglases in ein auf die entsprechende Temperatur erhitztes Schwefelsäure- oder Paraffinbad eingeleitet, worauf das gesamte Sublimat in das Röhrchen gesaugt wird. Wegen verschiedener anderer Mikrosublimationsmethoden sei auf die Ausführungen im allgemeinen Teil, S. 253, verwiesen. In einem „phytomikrochemischen Praktikum"[281] beschreibt Verfasser die mikrochemischen Nachweise folgender Inhaltsstoffe von Drogen: Kalium, Natrium, Kalzium, Magnesium, Eisen, Chlor, Jod, Nitrat, Phosphat, Karbonat, Silikat, Glucose, Fruktose, Oxalat, Tartrat, Benzoesäure, Zimtsäure, Shikimisäure, Vanillin, Ferulasäure, Cumarin, Nekonsäure, Fette, Phytostearin, Zimtaldehyd, Eugenol, Myristicin, Amygdalin, Arbutin, Sinigrin, Sinalbin, Hesperidin, Strophantin, Saponin, Oxymethylenantrachinon, Morphin, Cinchona-Alkaloide, Piperin, Coffein, Theobromin, Berberin, Strychnin, Brucin, Tannide, Alkaloide neben Tannid, Cantharidin, Gentisin, Santonin, Curcumin, Eiweiß, Emulsin und Urease. Durch Extraktion und Reaktion auf den Objektträger charakterisiert L. Rosenthaler[282] folgende Drogen auf chemischem Wege: Pulpa Tamarindi, Piper nigrum, Cort. Cinnamomi, Caryophyllus, Flores Cinae, Semen Myristicae, Macis, Amygdala amara, Semen sinapis albae, Semen sinapis nigrae, Folia

[279] Gian. Farm. Chim., **72**, 101—109.
[280] Schweiz. Apoth.-Ztg., **62**, 381—383.
[281] Pharmaz. Zentralhalle, **67**, 353—357.
[282] Pharm. Acta Helvetica. **1** 72—79.

uvae ursi. Die Anwendung der „Molischen Aschenbilder" zur Identifizierung von Drogen befürwortet F. LANZONI[283]. Die Gehaltsbestimmung alkaloidhaltiger Drogen führt H. DIETERLE[284] an 0,2 bis 5 g Drogenmaterial auf maßanalytischem Wege durch.

L. ROSENTHALER[285] verwendet „Reinekes Salz als mikrochemisches Alkaloidreagens". In „Beiträgen zur Mikrochemie der Alkaloide besprechen A. HEIDUSCHKA und N. J. MEISNER[286] die verschiedenen Alkaloidreaktionen, die Zusammensetzung und Konzentration der notwendigen Reagenzien und die Erfassungsgrenzen der Nachweise von Coffein, Theobromin, Strychnin, Brucin, Chinin, Morphin und Kodein. Für die „Auffindung und Bestimmung kleiner Mengen von Morphin in Gemischen" fanden L. VAN ITALLIE und A. HARMSMA[287] am geeignetsten die Reduktion von Jodsäure und Beurteilung der dabei auftretenden, durch Ammoniak verstärkbaren Färbung. H. W. VAN URK[288] berichtet über die „mikrochemische Untersuchung von Morphin und einiger wichtiger Derivate". Die verschiedenen „Farbreaktionen des Apomorphins und seinen Nachweis neben dem Morphin" beschreibt JULIUS VON MIKO[289]. Die „Identifizierung und Bestimmung von Morphin in zusammengesetzter Campher-Tinktur" wurde von CHARLES M. CAINES bearbeitet. „Eine einfache Reaktion zur Unterscheidung von Cocain" wird von D. GERHARDT[290] angegeben. Die Lösung von 20 mg Cocain-HCl in 4 ccm Wasser gibt mit 2 Tropfen Ammoniak einen Niederschlag, während Novokokain klar bleibt. Aus einem Gemisch von 200 mg beider Salze, in 40 ccm Wasser gelöst, wird auf Zusatz von 4 Tropfen Ammoniak nur Cocain gefällt (F. 94°), das Kaliumpermanganat (1 : 1000) nicht entfärbt. In ihrer Arbeit „Analytisch verwendbare Verfahren zum Nachweis des Cocains und seiner Ersatzmittel" hebt GERMAIN WALRAND[291] den Wert der mikrochemischen Methoden

[283] Arch. Farmacol. sperim., **42**, 79—80, 81—84.
[284] Arch. d. Pharm., **261**, 77.
[285] Arch. Pharmaz. / Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges., **265**, 319—323.
[286] Arch. Pharmaz. / Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges., **265**, 455—461.
[287] Mededeelingen van het. Rijks-Inst. voor pharmaco-therapeutisch Oderzoek. **1925**, 52—54.
[288] Pharmac. Weekbl., **64**, 371—372.
[289] Pharmaz. Zentralhalle, **68**, 193—195.
[290] Pharmac. Weekbl., **63**, 560—561.
[291] Journ. Pharm. de Belgique, **4**, 785—792.

hervor und beschreibt die Erkennung der Ersatzmittel Orthoform, Anesthesin, Novocain, Stovain, Alypin, Holocain, Acorin, Nirvanin, β-Eucapain, Euphtalmin und Tropacoin. Eine neue Methode für die mikrochemische Bestimmung von Coffein und Theobromin in Drogen wird von A. Oehrli[292] angegeben. 0,1 bis 0,3 g der gepulverten Droge werden im Scheidetrichter unter Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak öfters extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden vom Lösungsmittel befreit und Ammoniak und Chloroform vollkommen vertrieben. Der Rückstand wird mit sodafreier Magnesia usta zur Entfernung von Wachsen, Harzen und Farbstoffen in Wasser gekocht, filtriert und das Filtrat mit 1%iger Essigsäure neutralisiert. Hierauf wird mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung versetzt, der Überschuß des Permanganats mit 3%igem Wasserstoffsuperoxyd zerstört und filtriert. Das Filtrat wird mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird titrimetrisch nach der Methode Kjeldahl-Pregl und gravimetrisch nach Reinigung durch Vakuumsublimation bestimmt. Verfasser weist durch Vergleichsbestimmungen mit spektrographischen und biologischen Methoden die Überlegenheit des mikrochemischen Verfahrens nach. „Über eine Reaktion zur Unterscheidung von Theobromin und Koffein" berichtet M. Malmy[293]. Die beiden Stoffe geben mit jodwasserstofffreier Wismutkaliumjodidlösung einen orangefarbenen Niederschlag. Während jedoch die Theobrominfällung unter der Einwirkung geringer Jodwasserstoffmengen — wie sie z. B. in verdünnter Jodtinktur vorhanden sind — innerhalb einer halben Stunde schokoladebraun gefärbt wird, bleibt die Koffeinfällung hellrot. Einen „Beitrag zur Unterscheidung des Coffeins vom Theobromin" liefert Otto Frey[294]. Nach ihm gibt Coffein mit Nessler's Reagens am kochenden Wasserbad einen intensiv rotbraunen Niederschlag, während sich Theobromin nur schwach braun färbt. „Mikrochemische Reaktionen auf Kodein" werden von M. Wagenaar[295] angegeben. Verfasser untersuchte die Prüfung mit Sublimation, Kristallisation, Sublimat, Kalium-Quecksilberjodid, Kadmiumchlorid, -bromid und -jodid, Zinkchlorid, -bromid und

[292] Pharm. Acta Helvetica, **2**, 155—167.
[293] Journ. Pharm. et Chim., **23**, 89—91.
[294] Pharm. Monatshefte, **3**, 73—74.
[295] Pharmac. Weekbl., **64**, 671—676.

-jodid, Pikrolonsäure, Alkalibromid, -jodid und -rhodanid, KJ_3 und Kaliumchromat. Am empfindlichsten findet Verfasser die Reaktionen mit Kalium-Quecksilberjodid und mit Kadmiumjodid. Verfasser hat auch Untersuchungen über die Reaktionen auf Thebain angestellt und bespricht[296] die Sublimation, Fällung, die Reaktionen mit Weinsäure, Natriumsalicylat, Kaliumjodid. Im Heft 61 derselben Zeitschrift, S. 1058—89, bespricht Verfasser die Reaktionen auf Papaverin und macht Angaben über ihre Grenzempfindlichkeiten. Einen „Farbennachweis für Mutterkornalkaloide" gibt Norman Eversan[297]. Der ätherische Auszug der Alkaloide wird mit Ammoniak versetzt, eingedampft und in Essigsäure aufgenommen. Nach dem Versetzen mit Schwefelsäure tritt eine violettblaue Färbung auf, die auch Ergotinin allein schon bei einer Menge von 0,05 mg gibt. Die Färbung wird beim Stehen oder Kochen mit Eisessig rot. Verschiedene Angaben über mikrochemische Fällungen von Santonin und Harapathit macht C. van Zyp[298]. L. Rosenthaler[299] macht Angaben über eine Methode, um Flores cinae von santoninfreien oder santoninarmen Verfälschungen zu unterscheiden. Danach befeuchtet man ein wenig grobgepulvertes Material auf dem Objektträger mit wenig Wasser, bedeckt es mit einem Deckglas und läßt bei schiefer Stellung Chloroform unter das Deckglas fließen. Nach Abdunsten des Chloroforms befeuchtet man die Randschichte mit wenig alkoholischem Kali, worauf bei echter Droge eine stark orangerote Farbe auftritt, während santoninfreie Produkte nur eine gelbgrüne Färbung ergeben. Bei der Probe darf zur Vermeidung von Täuschungen das Pulver selbst mit alkoholischem Kali nicht befeuchtet werden. Verschiedene kolorimetrische Bestimmungen von Benzoesäure in Heilmitteln und anderem untersuchte A. J. Yones[300] auf ihre Verläßlichkeit. Die verschiedene Einwirkung von Neosalvarsan und Sulfosalvarsan auf Methylenblau ziehen L. Freedmann und A. E. Shirndal[301] zur Unterscheidung derselben heran. Mikrochemische Proben zur Identifizierung von Trional gibt Cle-

[296] Pharmac. Weekbl., **64**, 472—474.
[297] Pharmac. Journ., **118**, 721—723.
[298] Pharmac. Weekbl., **64**, 278—284.
[299] Pharmaz. Zentralhalle, **67**, 211—212.
[300] Pharmac. Journ., **115**, 144—145.
[301] Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med., **22**, 287—289.

MENT GENOT[302] an. Verfasser untersuchte auch verschiedene Nachweise von Luminal und bespricht die Löslichkeitsverhältnisse und Kristallisationsformen von 38 verschiedenen Lösungsmitteln und vergleicht 28 Farbreaktionen.

Über einen mikrographischen Nachweis von Weinsäure in offizinellen Zubereitungen berichten MAURICE FRANCOIS und CHARLES NORMAND[303]. J. CRIBIER[304] macht Mitteilungen über den Nachweis von Arsen in einigen chemischen Medikamenten. GALAVIELLE, PORTES und CHRISTOL[305] weisen auf Grund von vergleichenden Prüfungen nach, daß mit der Schwefelsäure-, SALKOWSKI-, SCHIFFschen und LIEBERMANN'schen Reaktion auch die Unterscheidung von synthetischem, Japan-, Borneo-, Sassafras- und Holzkampfer möglich ist. Mikroskopische Untersuchungen über die Blätter von Digitalis purpurea und ihre Verfälschungen wurden von F. LANZONI und V. VERGNANO[306] angestellt, wobei Digitalis purpurea, Digitalis lutea, Digitalis ferenginea, Verbascum Thaspus, Inula Conyza, J. Helenium, Salvia solarea, Borago off. und Syphytum off. in den Kreis der Betrachtung einbezogen wurden. „Eine einfache und schnelle Reaktion zur Unterscheidung von Oleum anisi und Oleum anisi stellati" wurde von W. P. H. VON DEN DRIESSEN MAREEMO[307] ausgearbeitet. G. HEYL und H. HEIL[308] haben mikrochemische Untersuchungen „über die Rinde von Brysonima crassifolia H. B. K." angestellt. Über eine angeblich charakteristische Reaktion des Kirschlorbeerwassers und das Vorkommen von Zinn(II)cyanid in dieser Zubereitung berichten F. MORVILLEC und DEFOSSEZ[309]. Die Verfasser gründen die Unterscheidung von echtem und künstlichem Kirschlorbeerwasser auf der Tatsache, daß in der in verzinnten Destillierschlangen erzeugten echten Ware Zinn(II)cyanid enthalten ist, das sie mit MEILLERES-Reagens (200 ccm Ammonium-Molybdatlösung [15%] + 20 ccm H_2SO_4 [1 : 2 vol.] + 30 ccm HNO_3 [35°]) nachweisen.

[302] Journ. pharmac. Belg., **9**, 163—167.
[303] Ann. des Falsifications, **19**, 599—605.
[304] Journ. Pharm. et Chim., **25**, 337—340.
[305] Bull. Sciences Pharmacol., **28**, 70—72.
[306] Arch. Pharmacol sperim, **42**, 127—133.
[307] Pharmac. Weekbl., **63**, 929—934, und **64**, 189—195.
[308] Festschrift ALEXANDER TSCHIRCH, **1926**, 62—71.
[309] Journ. Pharmac. Chim., **5**, 97—100.

C. VAN ZYP[310] beschreibt mikrochemische Vorrichtungen zum Filtrieren, Absaugen, für den Karbonatnachweis, Sublimation, Auffangen und Messen von ätherischen Ölen. „Ein einfaches Verfahren zum Nachweis der Verfälschung ätherischer Öle mit Alkohol" gibt LUDW. DAVID[311] an. Verfasser schlägt die Anwendung der DAVY-schen Alkoholprobe vor, die er der Fuchsinprobe des D. A. B. 6 vorzieht.

Textilien.

In der Untersuchung von Textilien ist die Mikromethodik, der Natur des Untersuchungsmaterials entsprechend, seit langem gut ausgebildet, wenngleich es sich hauptsächlichst um mikroskopische Methoden handelt. Jedenfalls ist aber die Entwicklung der Mikromethoden auf diesem Gebiete der Warenuntersuchung verhältnismäßig weiter fortgeschritten als bei vielen anderen Warengruppen.

„Ein Instrument zur Mikroanalyse von Textilstoffen" beschreibt M. I. SENOY[312]. Er nennt den Apparat, der aus einem Mikroskop und einem Projektionsapparat besteht, „Mikroprojektograph". W. F. EDWARDS[313] bringt eine Arbeit über „Beschreibung und Gebrauch von Crugers ‚Micro-Analyser'", der aus einer Vorrichtung besteht, die es gestattet, Fasern und Gewebe in durch- oder auffallendem Licht mit einem LEITZ'schen Binokularmikroskop zu betrachten. Eine „Lösung für die mikroskopische Bestimmung von Fasern" gibt TH. BEUTZEN[314] an.

Über „die mikroskopische Prüfung von beschädigter Baumwollfaser mit Hilfe der Kongorotprobe und der Quellungsprobe nach FLEMING und THAYSEN" berichtet THOMAS BINSTEAD BRIGHT[315]. „Mikroanalytische Methoden zur Bestimmung kleiner Mengen Wachses, besonders Baumwollwachse" haben ROBERT GEORGE FARGHER und LUCY HIGGINBOTHAM[316] ausgearbeitet. Nach ihren Methoden kann man die Säure-, Verseifungs-, Acetyl- und Jodzahl sowie das

---

[310] Pharmac. Weekbl., **64**, 916—919.
[311] Pharm. Ztg., **72**, 56.
[312] Amer. Dyestuff Reporter, **15**, 759—762.
[313] Amer. Dyestuff Reporter, **15**, 96—99.
[314] Paper Trade Journ., **84**, Nr. 9, 49—50.
[315] C., **1926**, IV, 2131.
[316] Journ. Text. Ind., **15**, T., 75—80.

Unverseifbare mit 0,1 bis 0,2 g Substanz, die man durch Extrahieren von 200 bis 300 g Rohbaumwolle, geschlichteten Garnes oder Gewebes oder 400 bis 500 g gebleichten Stoffes erhält, durchführen. Verschiedene Methoden zur Unterscheidung von Kapok und Baumwolle gibt A. Lejeune[317] an. Eine wässerige Lösung von Anilinsulfat färbt Kapok schwach gelb, Baumwolle dagegen nicht. 5% Jodlösung in 10%iger Kaliumjodidlösung färbt bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Glycerin Kapok braungelb, Baumwolle blauschwarz; nimmt man statt Schwefelsäure Chlorzink, so färbt sich Kapok braun. Die beiden Fasern kann man auch durch folgende zwei Bäder nebeneinander gut unterscheiden: neutrale siedende Malachitgrünlösung und schwach ammoniakalische Lösung von Oxaminrot; ersteres Bad färbt Kapok grün, letzteres Baumwolle lebhaft rot. Um Verholzungen nachzuweisen, schlagen D. Feher und St. Vagi[318] Benzidin vor und geben eine gut bewährte und lange haltbare Lösung an: 0,2 g Benzidin, 200 ccm Wasser und 100 ccm Essigsäure.

Einen „Vergleich von Messungen des Durchmessers von Wollfasern mittels der Mikrowaage und des Projektionsmikroskops mit Anwendung auf die Bestimmung der Dichte und Markzusammensetzung“ haben S. G. Barker und A. T. King[319] durchgeführt. Sie finden, daß die Methoden bei markfreier Wolle gute Übereinstimmung zeigen, dagegen ist bei markhaltigen Fasern der berechnete Durchmesser geringer als der gefundene, wobei die Differenz mit dem Markgehalt steigt.

Einen „Nachweis geringer Säuremengen auf Gespinstfasern“ hat E. Ristenpart[320] ausgearbeitet. Er legt die trockene Probe auf einen Objektträger, setzt einen Tropfen destilliertes Wasser darauf, läßt vollständig einziehen, legt ein trockenes Reagenzpapier darauf und bedeckt schließlich mit einem zweiten Objektträger. Die ganze Anordnung wird mit 1 kg belastet. Man vermag mit dieser Methode mit Lackmuspapier noch 0,000001 g Essig- oder Schwefelsäure und mit Kongopapier 0,00001 g Schwefelsäure nachzuweisen. Die Probe kann auf kolorimetrischer Basis auch quantitativ gestaltet werden.

---

[317] Bull. Soc. Chim. Belg., **34**, 419—422.

[318] Ztschr. f. wissenschaftl. Mikroskopie, **42**, 164—165.

[319] Journ. Text. Inst., **17**, T., 68—74.

[320] Ztschr. f. ges. Textilindustrie, **28**, 460.

„Über den Nachweis von Tannin auf gefärbter Baumwolle" hat R. HALLER[321] berichtet. Durch Verwendung von Titantrichlorid ist der Nachweis auch auf gefärbter Baumwolle möglich, indem dieses den vorhandenen Farbstoff reduziert und mit dem Tannin durch Bildung eines orangefarbenen Titanats eine charakteristische Farbreaktion gibt. Im Anschluß an die Arbeit von HALLER berichtet H. POMERANZ[322] über einen „Nachweis von Tannin auf gefärbter Baumwollfaser". Er erbringt diesen durch den Nachweis des in der Regel zusammen mit dem Tannin vorkommenden Antimons indirekt. Dieses kann durch Einhängen eines mit einem rostfreien Draht umwickelten Platinbleches in eine mit der Probe beschickte, verdünnte Salzsäurelösung an der Schwarzfärbung des Bleches erkannt werden. Zu dem Nachweis von Oxyzellulose auf gefärbter Baumwolle bemerkt E. RISTENPART[323], daß die Reduktion von FEHLING'scher Lösung allein die Anwesenheit von Oxyzellulose noch nicht beweise, sondern daß nur der Grad der Reduktion maßgebend sei, weshalb stets ein blinder Versuch gemacht werden müsse.

„Über eine mikroskopische Methode zur Untersuchung von Naphthol-AS-Farben auf der Faser" hat LUDWIG LECHNER[324] gearbeitet. Wenn man die Probe mit Eisessig auskocht und die Lösung eintrocknen läßt, so kann man unter dem Mikroskop für die verschiedenen Farben charakteristische Kristallbilder erkennen. Durch Reduktion der Färbung mit Natriumsulfid kann die Methode noch vereinfacht werden. Über eine „spektrophotometrische Untersuchung von Farbstoffen auf der Faser" berichtet G. WARONKOW[325].

Einen „Nachweis kleinster Kupfermengen auf Gespinsten" beschreiben E. RISTENPART und K. PETZOLD[326]. Der im Abschnitt „Papier" genannte Nachweis geringer Eisen- und Kupfermengen von R. E. LIESEGANG[327] ist auch auf Gewebe anwendbar.

Über das umstrittene „Elastikum der Schafwolle" ist verschiedentlich gearbeitet worden. P. KRAIS[328] bestreitet auf Grund eige-

[321] Chem.-Ztg., **41**, 859.
[322] Chem.-Ztg., **42**, 177.
[323] Melliands Textilber., **6**, 830.
[324] Melliands Textilber., **6**, 914—916.
[325] Jswestija Textilnoj Promyschlemosti 2, Nr. **2**, 33—38, Nr. **3**, 52—56.
[326] Melliands Textilber., **6**, 108.
[327] Ztschr. f. wissenschaftl. Mikroskopie, **40**, 1.
[328] Ztschr. angew. Chem., **29**, I, 424.

ner Versuche die Sicherheit der Elastikumreaktion. K. NAUMANN[329] überprüfte dagegen die Reaktion mit positivem Erfolg und gibt auch die genauen Bedingungen für das Funktionieren der Reaktion an. K. NAUMANN[330] hat die Elastikumreaktion durch Anwendung von verdünntem Chlorwasser als Mikroreaktion ausgebildet. In diesem Zusammenhange sei auch eine Arbeit von KLAUS VON ALLWÖRDER[331] „Die Eigenschaften der Schafwolle und eine neue Untersuchungsmethode zum Nachweis geschädigter Wolle auf chemischem Wege" genannt. FRANZ STEIDLER[332] unterscheidet Azetatseide von den übrigen Kunstseiden durch das Auftreten von Pleochroismus, wenn man die mit Curcuma angefärbte Faser mit Soda oder Borsäure behandelt. Nach WALTER WAGNER[333] lassen sich die verschiedenen Textilfasern durch Pikrocarmin (4 g Natriumphosphat, 1 g Soda und 5 g Pikrocarmin in 100 ccm Wasser) unterscheiden. Nicht entbastete Seide wird braunrot, entbastete gelb, Nitroseide, Viskose und Baumwolle rosa gefärbt. Die Materialien müssen natürlich ungefärbt sein. In einer weiteren Arbeit[334] schlägt Verfasser zur Unterscheidung von Kupfer- und Viskoseseide eine 1%ige Carminsäurelösung vor, die durch tropfenweisen Ammoniakzusatz alkalisch gemacht wurde.

Statt Pikrocarmin K verwendet Verfasser Pikrocarmin S, das folgendermaßen hergestellt wird: 2 g in Wasser gelöste Carminsäure werden mit Ammoniak im Überschuß versetzt und die Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches gekocht. Es werden dann 15 ccm einer 3%igen, mit Ammoniak neutralisierten Pikrinsäurelösung zugesetzt und schließlich wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf 100 ccm aufgefüllt. Bei 1 bis 2 Minuten Färbedauer und Auswaschen mit schwach salzsaurem Wasser färben sich: Rohseide tiefbraunrot, entbastete Seide orange, Acetatseide grüngelb, Baumwolle je nach Art mehr oder weniger stark rosa, Kupferseide tiefblau, Viskoseseide schwach rosa.

P. KRAIS[335] hat verschiedene Apparate zur Untersuchung von

[329] Ztschr. angew. Chem., **30**, I, 135.
[330] Ztschr. angew. Chem., **30**, 297—298, 305—307.
[331] Ztschr. angew. Chem., **29**, 77—78.
[332] Mikrochemie, **II**, 131.
[333] Melliands Textilber., **8**, 246—249.
[334] Melliands Textilber., **8**, 367.
[335] Textilforschung, **2**, 90—91, 134—135.

Einzelfasern angegeben, und zwar: „einen Apparat zur Bestimmung der Zerreißfestigkeit einzelner Fasern“ und in dessen Weiterbildung ein Apparat zur Bestimmung der Reißfestigkeit, der Dehnung und Drehfestigkeit von Einzelfasern[336]. Außerdem hat Verfasser noch einen Apparat „zur Prüfung der Sprödigkeit von Textilfasern“ konstruiert[337].

Zellulose und Papier.

In der Prüfung der Erzeugnisse der Zellulose- und Papierindustrie haben die mikromethodischen Untersuchungsarten schon im Hinblick auf die Stoffuntersuchung mit dem Mikroskop seit jeher große Bedeutung gehabt. Der Mikromethodik steht aber in der Untersuchung und Prüfung der verschiedenen Füllstoffe, der Leimungsmittel, Farben usw. noch ein dankbares Betätigungsfeld offen. In der Untersuchung der Aschenbestandteile wird man z. B. mit Erfolg die Methoden der klassischen Mikroanalyse heranziehen können, die auch in anderen Fällen sinngemäß anwendbar sind.

Die Vorteile der mikromethodischen Arbeitsweise hat aber den Anlaß gegeben, auch spezifische Makromethoden jenen Verhältnissen anzupassen. So hat T. F. Heyes[338] eine „Mikromethode zur Bestimmung der Kupferzahl von Zellulose“ dadurch geschaffen, daß er die Methode von Braidy auf 0,25 g Zellulose überträgt, wobei er gute übereinstimmende Kupferzahlen mit den Makromethoden bekommt. Eine „Mikromethode zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes von Nitrozellulose“ hat D. Krüger[339] ausgearbeitet. Eine „Untersuchung von Natron- und Sulfitzellulose“ hat R. Wasicky[340] ohne Erfolg mit dem Reichertschen Fluoreszenzmikroskop versucht. Verfasser erzielte aber durch die Färbung mit Gentianaviolett günstige Resultate. Durch diesen Farbstoff wird Sulfitzellulose tiefviolett angefärbt, während Natronzellulose nicht echt angefärbt wird, daher ausgewaschen werden kann und im Präparat farblos erscheint. Über „die mikroskopische Untersuchung von gebleichtem Natron- und Sulfitzellstoff“ nach dem Verfahren von Cofton und

[336] Textilforschung, **3**, 86—89.
[337] Textilforschung, **4**, 96—99.
[338] Journ. Soc. chem. Ind., **47**, T. 90.
[339] Ztschr. angew. Chem., **41**, 407.
[340] Papierfabrikant, **16**, 212—213, 228—229.

Merrit berichtet G. Wisbar[341], der bemerkt, daß sich das Verfahren gut bewährt hat. In einer Arbeit über die „Unterscheidung von Sulfit- und Natronzellstoff in Papier" berichtet Korn[342] ebenfalls über das Verfahren von Cofton und Merritt und kommt zur Ansicht, daß die Rotfärbung des Sulfitzellstoffes stärker sei als die Blaufärbung des Natronzellstoffes. Besser sei die nach der Modifikation von Wisbar durchgeführte Färbung. Bei dem Verfahren von Alexander[343] machte Verfasser die Erfahrung, daß alle Sulfitzellstoffe sowie die Natronzellstoffe von Laubhölzern, Stroh, Esparto und Schilf auch in gebleichtem Zustand die Färbung geben, dagegen sei der Natronzellstoff einiger Nadelhölzer — besonders von Kiefernholz — nicht immer mit Sicherheit vom Sulfitzellstoff zu unterscheiden. Über Fluoreszenz der Sulfitzellulose-Ablaugen und ihre Verwendung arbeiteten L. Mennier und A. Janet[344]. Die Verfasser verbesserten die Methode von Gerngross, Bán und Sander[345] derart, daß noch ein Zusatz von 5% Sulfitablauge zu Gerbextrakten erkannt werden kann.

Eine „Farbreaktion auf Holzschliff, bezw. die Inkrusten des Holzes mittels Phenylhydrazinchlorhydrat" hat S. Jentsch[346] ausgearbeitet. Eine „quantitative Bestimmung von Hanf- und Holzfasern in Papierpülpe" auf mikroskopischer Grundlage veröffentlichte W. Dikson[347]. Vom gleichen Verfasser erschien auch eine Arbeit über „die quantitative Bestimmung von Baumwolle, Leinen und Holzfasern in Papierpülpe". Dabei wird die Probe zerfasert und dann mit Silbernitrat gebeizt. Nach dem Waschen, Klären und Einstellen auf die ursprüngliche Konzentration wird unter dem Mikroskop untersucht. Charles G. Bright[348] teilte eine „Färbemethode zur Untersuchung von gebleichtem und ungebleichtem Papierzeug" mit. Verfasser nutzte die Erkenntnis von Cross und Bevan in bezug auf das Verhalten von Ferriferricyanidlösung und substanti-

[341] Wochenbl. f. Pap.-Fabrikation, **54**, 1993—96; Zellstoff und Papier, **3**, 157—160.

[342] Zellstoff und Papier, **5**, 473—475; Papierfabrikant, **23**, 781—783.

[343] Paper, The Magazin of the Paper Industrie, **33**, 138.

[344] Le Cuir, **18**, 166.

[345] Collegium, **1925**, 565.

[346] Ztschr. angew. Chem., **31**, 72.

[347] Analyst, **48**, 373—379.

[348] Journ. of Ind. and Eng. Chem., **9**, 1044—45.

ven roten Farbstoffen gegenüber gebleichtem und ungebleichtem Zeug aus. Schon die ungebleichte Sulfitfaser färbt sich mit Ferriferricyanidlösung infolge ihres Ligningehaltes grün. Gebleichte Sulfitfaser bleibt dagegen farblos. Diese Reaktion ist allein schon sehr brauchbar, wird aber durch die nachfolgende Färbung mit Substantivrot verbessert; dabei geht das Grün der ungebleichten Faser in ein reines Blau über, während die gebleichte Faser rot gefärbt erscheint. Die Färbungen hängen von folgenden drei Faktoren ab: Konzentration der Lösung, Temperatur des Farbbades und Zeitdauer. Hat man den roten Farbstoff zu stark einwirken lassen, so färbt sich auch die ungebleichte Faser purpurrötlich oder mitunter auch schmutzigrot. Wirkt dagegen die Ferriferricyanidlösung zu lange oder bei zu hoher Temperatur ein, so tritt sowohl am Schliff als auch an der gebleichten Faser ein Niederschlag von dem sich zersetzenden Reagens auf, so daß diese bei der Färbung mit Substantivrot nur eine verschwommene purpurrötliche Färbung annimmt. Um zu einwandfreien Resultaten zu kommen, schlägt Verfasser folgende Arbeitsweise vor: Die frische Ferriferricyanidlösung wird auf dem Wasserbade auf 35° erwärmt, die trockene Probefaser 15 Minuten darin angefärbt, in destilliertem Wasser ausgewaschen, worauf sie feucht oder trocken im Substantivrotbad bei 45° durch 5 Minuten behandelt wird. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird in Balsam mikroskopiert, wobei Lumpenzeug, gebleichter Sulfitzellstoff, Sodazeug usw. rot und Holzschliff, Jute und andere ligninhaltige Stoffe blau gefärbt erscheinen. Die Farbbäder sollen immer frisch bereitet werden; ihre Zusammensetzung ist: Ferriferricyanidlösung: 27 g $Fe Cl_3$ 6 H_2O ad 100 ccm destilliertem Wasser + 3,29 g $K_3 Fe(CN)_6$ ad 100 ccm destilliertem Wasser, zu gleichen Teilen gemischt; Substantivrotbad: 0,4 g Benzopurpurin, 4 B extra Bayer Co + 0,1 g Oxamin-Brillant-Rot B—X Bad. An. u. S. F. ad 100 ccm Wasser. Über „die Bestimmung der Faserzusammensetzung von Dachpappe" mit Hilfe einer mikroskopischen Methode berichtet R. F. Lofton[349].

Über die mikrochemische Analyse von Papier berichtet Victor Estienne[350]. Samuel Judd Lewis[351] vermag bei geeigneter Ver-

[349] Paper Trade Journ., **84**, 14, 57, 58.
[350] Journ. Pharm. de Belgique, **8**, 691—697, 707—709.
[351] Journ. Soc. Dyers Colorites, **37**, 201—204.

suchsanordnung durch die Fluoreszenz mit Hilfe der Reflexionsmethode noch Unterschiede zwischen Papiersorten zu erkennen, die ansonsten mit allen anderen Methoden vollkommen gleichartig erscheinen. Den Nachweis eines Säuregehaltes des Papiers erbringt J. Strachau[352] mit Kaliumjodidlösung. Einen Nachweis von Formaldehyd hat Th. Beutzen[353] ausgearbeitet. Man erhitzt nach ihm 0.5 g zerkleinertes Papier mit 25 ccm einer Lösung von Anilin in Wasser. Wenn nach einer Stunde die Lösung nicht getrübt erscheint, ist das Papier frei von Formaldehyd. Geringe Eisen- und Kupfermengen weist R. E. Lisegang[354] mit Ferro-, bezw. Ferricyankalium und Nachbehandlung mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure nach. Der Nachweis von Arsen hat speziell bei Tapeten große Bedeutung. J. Bang's As-Nachweis kann hier mit Erfolg herangezogen werden. Zu demselben Thema lieferte L. van Italliе[355] einen Beitrag. J. C. Berntrop[356] macht auf ein von ihm ausgearbeitetes Verfahren zur „Bestimmung des Arsenikgehaltes in Tapeten" aufmerksam, das sich nach verschiedenen Literaturangaben gut bewährt hat. Arnoldo Piutti und Enrico Boggio-Lera[357] haben erkannt, daß die genauesten Resultate die Molybdänmethode ergibt, die noch den Nachweis von $^1/_{20.000}$ mg As gestattet, gegen $^1/_{5000}$ mg mit Magnesiamixtur.

Diverse.

Im vorliegenden Abschnitt sind nicht nur jene Waren zusammengefaßt, die in keine der üblichen Warengruppen eingereiht werden können, sondern vor allem auch jene, für deren Untersuchung noch so wenige Mikromethoden in der Berichtsperiode ausgearbeitet wurden, daß sich ein eigenes Kapitel für sie nicht rechtfertigen läßt.

An Arbeiten, die auf die Prüfung von Leder Bezug haben, wären zu erwähnen: O. Gerngross und W. E. Schaefen[358], „Die Mikro-Kjeldahl-Methode bei gerbereitechnischen und ähnlichen Unter-

---

[352] Chem. News, **103**, 193.
[353] Paper Ind., **9**, 617—618.
[354] Ztschr. f. wissenschaftl. Mikroskopie, **40**, 1.
[355] Chem. Weekbl., **18**, 247—248, 23/4.
[356] Chem. Weekbl., **3**, 315.
[357] Mem. della Acc. nazionale dei Linei, **13**, 475—479.
[358] Ztschr. angew. Chem., **36**, 391.

suchungen eiweißverarbeitender Industrien". Über das gleiche Thema berichten die Verfasser auch im Collegium, **1923**, 187—193.

„Eine qualitative Tanninprobe" teilen ETHEL AKTINSON und EDITH OLIVE HAZLETON[359] mit. Man bereitet sich durch Eingießen von geschmolzenem Paraffin in ein Uhrglas eine ebene Oberfläche von Paraffin und spannt darüber ein Goldschlägerhäutchen aus, das vorerst mit einigen Kubikzentimetern Wasser behandelt wird. Nach dessen Entfernung läßt man die zu prüfende Lösung ¼ bis ½ Stunde einwirken, worauf man nach vorhergehendem Auswaschen 1 ccm 1%ige Eisenchloridlösung einwirken läßt. Ist in der Probe Tannin anwesend, so tritt eine Färbung auf.

L. MEUNIER und A. JANNET[360] berichten über eine Methode, mit Hilfe der Fluoreszenz der Azetonextrakte die verschiedenen Gerbstoffe zu unterscheiden. Verfasser sind auch in der Lage, mit Hilfe der Fluoreszenz in verschiedenen Gerbmaterialien, wie Kastanie, Mimose, Quebracho und Myrobalanen, noch 5% Sulfitablauge nachzuweisen, indem sie die Methode von GERNGROSS, BÁN und SÄNDER[361] verbesserten[362].

Für die Prüfung von Kautschuk können vielfach Methoden der klassischen Mikroanalyse herangezogen werden. Die wichtigsten Erkenntnisse über die Qualität der Ware gibt aber die innere Struktur des Materials, weshalb mikroskopische Untersuchungen besondere Bedeutung erlangt haben. HARLAN A. DEPEW und I. R. RUBY[363] beschreiben „Einige mikroskopische Schnitte von vulkanisierten Kautschukartikeln", die sie nach Abkühlung der Proben mit flüssiger Luft oder flüssiger Kohlensäure herstellen. Man kann nach den Verfassern nicht nur das Füllmittel selbst erkennen, sondern durch Erkennung der Dispersion des Pigmentes auch Rückschlüsse auf die Qualität des Produktes ziehen. HERBERT SUTCHIFFE[364] beschreibt ebenfalls „Den Gebrauch des Mikroskopes in der Kautschukindustrie" und zeigt, wie Verarbeitungsfehler bereits in den Rohfellen

[359] Biochem. Journ., **16**, 516—517.
[360] Le Cour Technique, **18**, 165, und Journ. Intern. Soc. Leather Trades Chemist, **10**, 166—168.
[361] Collegium, **1925**, 565.
[362] Le Cour Technique, 18, 166, und Journ. Intern. Soc. Leather Trades Chemist, **10**, 212—213.
[363] Journ. Ind. and Engin. Chem., **12**, 1156—59.
[364] India Rubber Journ., **63**, 759—761.

erkannt werden können. „Beiträge zur mikroskopischen Untersuchung von Kautschuk" liefert H. DANNENBERG[365]. Verfasser beschreibt einen einfachen Apparat, mit dem 20 μ dicke Platten von Kautschuk hergestellt werden können. Die Struktur des Kautschuks und der Vulkanisate kann unter dem Mikroskop bei verschiedener Beleuchtung und Vergrößerung erkannt werden. Das Ultramikroskop wird von H. POHLE[366] zur Untersuchung von Kautschukfüllstoffen herangezogen und die Verwendung dieses Instrumentes an Beispielen erörtert.

In der Prüfung von Zement wurden Mikromethoden bereits mit Erfolg eingeführt. So überträgt FRIEDRICH TIPPMANN[367] die bei biologischen Arbeiten bewährte mikrurgische Methode von PERTERFI auf die Zementprüfung, mit der es möglich ist, die Einzelteilchen von Zementen und deren Hydradationsprodukten zu isolieren und so zu untersuchen. WM. E. HASKEL[368] hat ein „kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Eisen in Portlanlzement" ausgearbeitet. Man bereitet eine salz- und salpetersaure Lösung von 0.1 g Zement und kolorimetriert sie in Neßler-Rohren mit Ammonrhodanat 1 : 20 gegen eine Zementlösung von bekanntem Eisengehalt.

[365] Kautschuk, **1926**, 276—277.
[366] Ztschr. f. wissenschaftl. Mikroskopie, **44**, 183—195.
[367] Zement, **15**, 793—796.
[368] Chemist Analyst, **48**, 14—15.

Sammelreferat.

Die Anwendung der Fluoreszenzanalyse in der Mikrochemie.

Von

Max Haitinger.

Wien.

(Eingelangt am 27. September 1934.)

I. Einführende Bemerkungen.

In einem vor kurzem erschienenen Sammelreferat über die Methoden der Fluoreszenzanalyse[1] habe ich darauf hingewiesen, daß fast alle Fluoreszenzerscheinungen ihrer Größenordnung nach zu den mikrochemischen Reaktionen zu zählen sind. Immerhin blieb das Gebiet der Anwendungsmöglichkeiten in der Mikrochemie ein beschränktes, einerseits, weil man bei der Beschreibung der Fluoreszenzfarbe auf die wenigen Farbbezeichnungen beschränkt war, die der gewöhnliche Sprachgebrauch gestattet, anderseits, weil nur für eine kleine Anzahl von Verbindungen wirklich chemische Methoden ausgearbeitet waren, die ein sicheres Erkennen derselben ermöglichen. Nach beiden Richtungen hin sind nun seit dem Erscheinen dieses Referates Fortschritte zu verzeichnen. Durch die in dieser Zeitschrift beschriebene Methode der Farbbestimmung von Ed. Haschek und M. Haitinger[2] ist es möglich, nicht nur die Fluoreszenzfarbe einer vorliegenden Probe, etwa mit Hilfe des Stufenphotometers, durch Photometrierung hinter einem Rot-,

[1] M. Haitinger, Mikrochemie, **XI**, 429 (1932).

[2] Mikrochemie, **XIII**, 55 (1933); vgl. auch Wiener Akad. Ber. math. naturw. Kl. Abt. II a, **141**, 622 (1932).

Grün- und Blaufilter derart genau zu definieren, daß die Differenzen, die sich aus den Ablesungen zweier Beobachter ergeben, weit innerhalb der Grenzen der Nuanceempfindlichkeit unseres Auges bleiben, sondern auch ihren Sättigungsgrad und ihre Helligkeit zu bestimmen. Die Farbe selbst wird in $m\mu$ durch Ermittlung jener Farbe des Spektrums angegeben, welche die Grundempfindungen des Auges im gleichen Maße erregt wie die Fluoreszenzfarbe der zu untersuchenden Substanz. Wo sich bei zwei oder mehreren Verbindungen der gleiche Farbton ergibt, was namentlich bei blau fluoreszierenden Substanzen nicht selten der Fall ist, lassen sich in der Regel so große Verschiedenheiten in der Sättigung und Helligkeit erkennen, daß die Proben leicht auseinandergehalten werden können. Beispiele hierfür finden sich auf Seite 337, Tabelle II.

Die praktische Durchführung der Beobachtung und die anzustellenden Berechnungen sind einfach und sind in obzitierter Abhandlung[3] beschrieben, wo auch die theoretischen Grundlagen auf Grund der Young-Helmholtz'schen Farbentheorie ausführlich erläutert sind. Neuerer Zeit ist es auch möglich geworden, durch einen im II. Physikalischen Institut der Universität Wien ausgebildeten Apparat derartige Farbbestimmungen an mikroskopischen Präparaten, also mit kleinsten Substanzmengen, oder innerhalb des Gewebes tierischer und pflanzlicher Objekte nach der gleichen Methode durchzuführen. Dies geschieht, indem man das Okular des Mikroskops mit diesem Apparat, dem sogenannten Photometerokular[4], vertauscht und die Messungen in derselben Weise ausführt, wie dies in der genannten Arbeit für das Stufenphotometer beschrieben ist.

Betonen möchte ich aber noch, daß eine Farbe nur durch Photometrierung hinter drei Filtern definiert werden kann; Photometerablesungen, die unter Benutzung nur eines Filters gewonnen wurden, ergeben nie Farb-, sondern lediglich Helligkeitsunterschiede und dürfen daher nicht als Farbbestimmungen bezeichnet werden, wie dies von einigen Autoren geschehen ist. Auch die Verhältniszahlen zwischen den Ablesungen hinter zwei Filtern oder sonst gesuchte Relationen zwischen derartigen Werten, wie sie in letzter

[3] l. c. Seite 77—81.

[4] Ed. Haschek u. M. Haitinger. Im Erscheinen. Erzeuger C. Reichert, Wien.

Zeit manchmal zur Kennzeichnung einer Farbe herangezogen wurden, können niemals einen Farbton charakterisieren[5].

Anderseits wurde die Anwendung der Fluoreszenzanalyse für mikrochemische Untersuchungen in rein chemischer Richtung ausgebaut, und es ist das Verdienst F. FEIGL's[6], in dieser Richtung einen neuen Weg eingeschlagen zu haben, indem er als erster von der Beobachtung einzelner Stoffe abgegangen ist und den Versuch machte, Reaktionen für ganze Gruppen organischer Verbindungen dadurch auszubilden, daß er bewußt fluoreszierende Substanzen herstellte und diese unter der Analysenlampe untersuchte. Beispiele hierfür siehe Seite 348. Die auf diesem Wege erzielten ersten Erfolge berechtigen zu den schönsten Hoffnungen und lassen erwarten, daß die Fluoreszenzanalyse ein recht brauchbares Hilfsmittel des Mikrochemikers wird.

Eine weitere Gruppe anorganischer Natur, und zwar jene der Seltenen Erden hat M. HAITINGER[7] durch fluoreszenzmikroskopische und fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen erfaßt (Seite 334).

II. Methodik und Lichtquellen.

Was die für die speziellen Zwecke anwendbaren Methoden anbelangt, so sind selbstverständlich alle für makrochemische Untersuchungen brauchbaren auch in der Mikrochemie mit entsprechender Modifikation anwendbar. So verwende ich beispielsweise zu kapillaranalytischen Beobachtungen Filtrierpapierstreifen von 5 mm Breite, 10 cm Länge und etwa 5 Tropfen Flüssigkeit, die in flachen Schälchen von 10 mm Durchmesser eingefüllt wird. A. WINTERSTEIN und K. SCHÖN[8] verwenden Säulchen aus aktivem Aluminiumoxyd zur „chromatographischen" Adsorptionsanalyse nach M. TSWETT und konnten auf diese Weise aus dem käuflichen Anthracen durch mehrmalige Adsorption und Elution das Naphthacen isolieren. Im ultravioletten Licht beobachtet man im „Chromatogramm" des Rohanthracens drei Zonen. Dicht über der gelben

---

[5] ED. HASCHEK und M. HAITINGER. Im Erscheinen.

[6] F. FEIGL. Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 2. Aufl. Akademische Verlags-Ges. m. b. H., 1935. In der Folge als „Tüpfelreaktionen" zitiert.

[7] Wiener Akad. Ber. math. naturw. Kl. Abt. II a, **142**, 339 (1933).

[8] Naturwiss., **22**, 237 (1934).

Zone des Naphthacens befindet sich eine tiefblau fluoreszierende Zone, von Carbazol herrührend, während das Anthracen eine breite blauviolett leuchtende Zone im untersten Teil des Rohres bildet. Die Empfindlichkeit dieser Methode ist dadurch charakterisiert, daß $^1/_{100\,000}\%$ Naphthacen genügt, um die intensiv blaue Fluoreszenz des Carbazols vollständig auszulöschen, und es ist daher anzunehmen, daß sie auch in anderen Fällen zu mikrochemischen Untersuchungen mit Erfolg herangezogen werden kann.

Für die Untersuchung anorganischer Substanzen führt oft die Verwendung der Borax- oder Phosphorsalzperlen oder von Perlen aus Natrium- oder Kaliumfluorid oder dergleichen zu guten Resultaten; sie wurde von M. HAITINGER (l. c.) zur Untersuchung der Seltenen Erden, von T. HERNEGGER[9] zum Nachweis der Uranylverbindungen verwendet.

In diesen sowie in vielen anderen Fällen gestattet die spektralanalytische Untersuchung des Fluoreszenzlichtes oft die Identifizierung der vorliegenden Probe; hierzu ist das Spektralokular, das an Stelle des gewöhnlichen Okulars auf das Mikroskop aufgesetzt wird. recht gut brauchbar. So zeigen sowohl die Seltenen Erden als auch das Uran charakteristische Banden im Fluoreszenzspektrum, deren Lage an der beleuchteten Wellenlängenskala mit jener Genauigkeit ermittelt werden kann, die der Dispersion eines Taschenspektroskops entspricht; sie genügt im allgemeinen für die Zwecke des Mikrochemikers bei visueller Beobachtung, in vielen Fällen auch für die photographische Reproduktion. Ein derartiges diskontinuierliches Spektrum zeigen viele Stoffe, andere wieder zeigen ein kontinuierliches mit einem ausgesprochenen Helligkeitsmaximum in einem bestimmten Wellengebiete. Wo eine weitergehende Auflösung des Spektrums gewünscht wird, sind Apparate mit größerer Dispersion zu verwenden, wie etwa der Universal-Mikrospektrograph nach KÖNIGSDÖRFFER[10].

Schöne Fluoreszenzerscheinungen kann man auch wahrnehmen, wenn man die zu untersuchende Substanz am Objektträger auskristallisieren läßt und unter dem Fluoreszenzmikroskop beobachtet; diese Art der Untersuchung ist insofern wert-

[9] Wiener Anzeiger, **1933**, Nr. 2.

[10] Ebenso wie das Spektralokular bei der Firma Reichert in Wien erhältlich.

voll, als man durch die Form der Kristalle und Kristallgruppen neue Anhaltspunkte für die Identifizierung der vorliegenden Proben gewinnt. Hierzu bringt man einen Mikrotropfen mittels einer Glaskapillare auf den Objektträger und überläßt die Probe sich selbst zum Auskristallisieren. Bei Behandlung der Substanz mit Alkalien oder Säuren beobachtet man oft eine Änderung der Fluoreszenzfarben und neue charakteristische Kristallformen. Die Methode eignet sich auch zur Untersuchung von Stoffgemischen, von Farbstoffen, die aus mehreren Komponenten bestehen und dergleichen, da sich oft die einzelnen Bestandteile durch verschiedenfarbige Fluoreszenz zu erkennen geben. Über die Empfindlichkeitsgrenzen sind im Abschnitt IV dieser Abhandlung einige Beispiele gegeben.

Als Lichtquellen für mikrochemische Untersuchungen kommen natürlich nur solche genügender Intensität und hinreichender Ultraviolettemission in Betracht, also die Quecksilberdampflampe, die überall dort zu empfehlen ist, wo es sich um die Beobachtung großer Flächen handelt, was ja bei den gegebenen Verhältnissen wohl selten der Fall sein dürfte, und die Metallelektrodenlampe[11], die allein für mikroskopische Zwecke in Betracht kommt und beim neuen Reichertschen Fluoreszenzmikroskop verwendet wird. Sie ist aber auch für makroskopische Untersuchungen, sofern nicht zu ausgedehnte Objekte in Frage kommen, sehr wohl geeignet. Ihre Flächenhelligkeit im Ultraviolett ist nach Messungen, die im II. Physikalischen Institut der Universität Wien durchgeführt wurden, viermal so groß als jene der Quecksilberdampflampe[12], es können daher mit ihr noch Fluoreszenzerscheinungen aufgedeckt werden, die mit der letzteren nicht mehr sichtbar gemacht werden können.

Auch E. Tiede und F. Goldschmidt[13] empfehlen den Eisenbogen zur Untersuchung schwacher Fluoreszenzerscheinungen und beobachten in möglichst vielen Spektralgebieten des gefilterten Ultraviolett und im gesamten sichtbaren und unsichtbaren Lichte des Eisenbogens.

---

[11] M. Haitinger, Mikrochemie, **IX**, 240 und 431 (1930).
[12] Martha Andersch, Diss. II. Phys. Institut Wien, **1933**.
[13] B., **62**, 758 (1929).

III. Anorganische Verbindungen.

A. Fluoreszenzerscheinungen an anorganischen Verbindungen.

Über die Fluoreszenzerscheinungen an anorganischen Präparaten liegen drei umfangreichere Übersichtsarbeiten vor, und zwar jene von W. Lenz[14], der mit dem alten Reichertschen Fluoreszenzmikroskop vom Jahre 1911 arbeitete, dann die Arbeit von R. Robl[15], der die Quecksilberdampflampe als Lichtquelle verwendete, endlich die Zusammenstellung von M. Haitinger, F. Feigl und A. Simon[16], die mit der Eisenbogenlampe und dem Reichertschen Auflichtspiegelkondensor beobachteten. Trotz der Verschiedenheit der Lichtquellen kann eine recht gute Übereinstimmung in der Beschreibung der Fluoreszenzfarben konstatiert werden. Selbstverständlich lassen sich mit der viel energiereicheren Metallelektrodenlampe auch bei solchen Präparaten Fluoreszenzerscheinungen beobachten, wo die anderen Lichtquellen versagten. Auf eine Farbbeschreibung sei hier nicht weiter eingegangen; es sei nur erwähnt, daß die Metalle selbst sowie die meisten Salze der Schwermetalle nicht fluoreszieren. Auffallend ist, daß jene Metallverbindungen, die in niedrigeren Wertigkeitsstufen vorkommen (Kupfer, Quecksilber, Thallium), deutlichere Fluoreszenz zeigen als jene der höheren Wertigkeit; so leuchten bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht Kupfer-1-chlorid gelbgrün, Quecksilber-1-chlorid stark orange, Thalliumcarbonat blau, während die entsprechenden Salze, in denen das Element zweiwertig auftritt, nicht fluoreszieren (M. Haitinger, F. Feigl und A. Simon, l. c.).

Ausgeprägte Fluoreszenzerscheinungen können dagegen bei den Metallsalzen organischer Säuren beobachtet werden, so daß es den Anschein hat, als ob die wirksame Komponente nicht im anorganischen, sondern im organischen Bestandteile zu suchen wäre. Daraus folgt, daß der Weg für die mikrochemische Auswertung der Fluoreszenzanalyse bei Untersuchung anorganischer Verbindungen in der Herstellung solcher Stoffe zu suchen ist, bei denen das Metallion an organische Verbindungen angelagert ist.

---

[14] Ztschr. analyt. Chem., **54**, 27 (1915).
[15] Ztschr. angew. Chem., **39**, 608 (1926).
[16] Mikrochemie, **X**, 117 (1931).

B. Mikrochemische Nachweismethoden für anorganische Verbindungen.

1. Nachweis von Natrium.

F. Feigl (l. c.) hat die von M. Kolthoff[17] beschriebene Reaktion auf Natrium, bei der dieses mit Zinkuranylacetat ausgefällt wird, als fluoreszenzanalytisches Verfahren ausgebildet, weil das entstehende Natriumzinkuranylacetat grüngelb fluoresziert. Die Reaktion kann als Tüpfelreaktion ausgeführt werden; dazu muß das Filtrierpapier zunächst von etwa anhaftenden Natriumverbindungen befreit werden, indem man es zweimal mit verdünnter Salzsäure und dann vier- bis sechsmal mit destilliertem Wasser wäscht. Auf das trockene Filtrierpapier bringt man einen Tropfen der Probelösung, trocknet über dem Mikrobrenner und tüpfelt mit je einem Tropfen der Reagenzlösung zentral und seitlich an. Bei Anwesenheit größerer Mengen von Natrium bemerkt man bei Beobachtung im filtrierten ultravioletten Licht einen grüngelb fluoreszierenden Fleck; bei Natriummengen unter 10 γ bildet er sich erst in 1 bis 4 Minuten aus. Dadurch konnte gegenüber der Beobachtung im weißen Licht sowohl die Erfassungsgrenze als auch die Grenzkonzentration weiter herabgesetzt werden. Während nach diesem Verfahren im gewöhnlichen Licht 12.5 γ bei einer Konzentration von 1 : 4000 erfaßbar sind, können unter der Analysenlampe noch 2.5 γ bei einer Grenzkonzentration von 1 : 20.000 erkannt werden.

2. Nachweis von Aluminium.

Der Nachweis von Aluminium gelingt, wie schon F. Goppelsröder (1868)[18] beobachtete, durch Behandlung des entsprechenden Salzes mit Morin, wobei sich ein neutrales, kolloidgelöstes Aluminiumsalz mit grüner Fluoreszenz ($Al[C_{15}H_9O_7]_3$) bildet (E. Schantl[19]). Die Reaktion wird mit Filtrierpapier, das mit Morin getränkt ist, derart ausgeführt, daß man auf dasselbe einen Tropfen der neutralen oder schwach salzsauren Lösung aufbringt und diesen nach dem Trocknen mit 2 bis 3 Tropfen 2 n-Salzsäure betupft. Bei

[17] Ztschr. analyt. Chem., **70**, 398 (1927).
[18] Ztschr. analyt. Chem., **7**, 195 (1868).
[19] Mikrochemie, **II**, 174 (1924).

Vorhandensein von Aluminium beobachtet man am Filtrierpapier im gefilterten ultravioletten Licht einen hellgrün fluoreszierenden Fleck. Diese Reaktion hat F. Feigl (Tüpfelreaktionen, l. c.) bis zu einer Erfassungsgrenze von 0,05 γ Al bei einer Grenzkonzentration von 1 : 10,000.000 ausgebildet.

3. Nachweis von Beryllium.

H. L. J. Zermatten[20] verwendet Morin zum Nachweis von Beryllium in Mineralien und Gesteinen. Die in Salzsäure gelöste Schmelze wird mit einem Tropfen des Reagens versetzt und dann mit 5 n-Natronlauge alkalisch gemacht; im ultravioletten Licht beobachtet man gelbgrüne Fluoreszenz, die bei vorsichtiger Ansäuerung mit 5 n-Salzsäure verschwindet oder bei Anwesenheit von Al in Blaugrün übergeht.

4. Nachweis von Zink.

Anknüpfend an eine Beobachtung von P. W. Danckwortt[21], daß das Chinosol (oxychinolinsaures Kalium) nicht fluoresziert, während die entsprechende Zinkverbindung intensiv gelbe Fluoreszenz zeigt, hat J. Eisenbrand[22] versucht, einen Nachweis des Zinks durch Fällung desselben mit 8-Oxychinolin zu begründen; die dabei entstehende Fluoreszenz ist auf einen Ringschluß innerkomplexer Art, die durch das Zink erfolgt, zurückzuführen. Wie das Zink verhalten sich aber auch die Salze anderer Metalle, wie Cadmium, Magnesium, Calcium, Lanthan, Lithium, Strontium und Thorium, doch lassen sich die Niederschläge durch ihre Fluoreszenzfarben unterscheiden. Während Zinksalze mit 8-Oxychinolin einen gelbgrün leuchtenden Niederschlag ergeben, leuchten jene des Cadmiums nach den Angaben von Eisenbrand sehr hell gelbgrün, die des Calciums stark grünweiß, des Lanthans leuchtend gelbgrün, die des Lithiums mittelhellblau, des Magnesiums strahlend grün, die des Strontiums leuchtend grün, die des Thoriums stark grün.

Ich habe versucht, die Fluoreszenzfarben, welche bei Behandlung eines mit Oxychinolin getränkten Filtrierpapiers mit Salz-

[20] Kön. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **36**, 899 (1933).

[21] P. W. Danckwortt, Lumineszenzanalyse im filtrierten ultravioletten Licht. 3. Aufl. Leipzig, Akadem. Verl. Ges. m. b. H.

[22] Pharm. Ztg., **75**, 1033 (1930).

lösungen obengenannter Elemente beobachtet werden können, zahlenmäßig zu erfassen und habe hierzu das in der Einleitung genannte Photometerokular verwendet[23]. Gleichzeitig sollte festgestellt werden, inwieweit die Reaktion für eines der Elemente charakteristisch ist. Um die Brauchbarkeit der Methode für mikrochemische Untersuchungen zu prüfen, wurden die Versuche mit verdünnten Salzlösungen durchgeführt; die Konzentrationen bewegten sich zwischen 1 : 1000 und 1 : 1,000.000. Es zeigte sich, daß Calcium-, Strontium-, Thorium- und Magnesiumsalze blaugrüne Fluoreszenz bewirken, eine Fluoreszenz, die bei den beiden ersteren einer Wellenlänge $\lambda = 496\ m\mu$ bei den beiden letzteren $\lambda = 491\ m\mu$ entspricht. Da auch die Sättigungswerte und die Helligkeiten sehr geringe Unterschiede aufweisen, ist die Reaktion für diese vier Elemente nicht charakteristisch. Wesentlich anders reagieren die Zinksalze; sie fluoreszieren gelbgrün, in der Farbe der Wellenlänge $\lambda = 530\ m\mu$; von Cadmiumsalzen sind sie leicht zu unterscheiden, da diese rein grün in der Wellenlänge $\lambda = 500\ m\mu$ leuchten und sich auch durch die Sättigung der Farbe von den Zinksalzen leicht unterscheiden lassen. Während bei einer Lösung von 1 : 1000 die Sättigung bei Zinksalzen 0,28 beträgt, erreicht sie bei Cadmiumsalzen den Wert von 0,10. Leider wird auch die Fluoreszenz der Zinksalze durch Schwermetallsalze vernichtet oder wenigstens stark behindert. Grenzkonzentration 1 : 500.000, Erfassungsgrenze $1\ \gamma$[24].

Ein weiterer hauptsächlich für biologische Untersuchungen dienender Nachweis des Zinks gründet sich darauf, daß Zinksalze mit Urobilin, in ammoniakalischem Alkohol gelöst, schön grüne Fluoreszenz zeigen (R. E. Lutz[25]). Diese Reaktion wird durch Anwesenheit anderer Ionen stark beeinflußt und erfordert eine vollkommene Veraschung der organischen Substanz und eine sorgfältige Isolierung des Zinks. Erfassungsgrenze $10\ \gamma$.

5. Nachweis von Zinkoxyd.

Über die Fluoreszenz des Zinkoxyds finden sich in der Literatur die verschiedenartigsten Angaben; sie wird in den meisten Fällen

[23] Für die Durchführung der Messungen und die zugehörigen Berechnungen bin ich Herrn Dr. E. Fiel zu Dank verpflichtet.

[24] Bisher nicht veröffentlicht; die Versuche werden fortgesetzt.

[25] Journ. of industrie hyg., **7**, 273 (1925).

als gelb bis gelbgrün beschrieben, doch finden sich auch Farbbezeichnungen, wie rötlichgelb, gelbbraun usw. E. Beutel und A. Kutzelnigg[26], welche sich mit der Fluoreszenz dieses Stoffes eingehend beschäftigten, unterscheiden fünf verschiedene Gruppen von Zinkoxyden, und zwar solche, die gelbbraun, kreß (goldorange), dunkelbraun, oliv, bezw. grünlichgelb bis hellgrün fluoreszieren. Eigene Untersuchungen[27] haben gezeigt, daß die käuflichen Handelssorten — gemeint sind natürlich nur reine Präparate und nicht die unter verschiedenen Marken erhältlichen Zinkweißsorten — als auch im Laboratorium hergestelltes Zinkoxyd in verschiedenen Farben fluoreszieren. Nach photometrischen Messungen, die S. Katz[28] durchgeführt hat, fluoresziert Zinkoxyd Merck pro analysi in einer Farbe, die der Wellenlänge $\lambda = 509\ m\mu$ entspricht, Zinkoxyd Kahlbaum pro analysi in der Wellenlänge $\lambda = 506$, also grün, dagegen fluoresziert aus Zinknitrat hergestelltes Oxyd in der Wellenlänge $\lambda = 596$ in einem rötlichen Gelb. Doch läßt sich letzteres durch längeres Glühen im Platintiegel in einen Zustand überführen, in dem es in der gleichen Farbe wie die Sorten der erstgenannten Gruppe, also grün, fluoresziert in einer Farbe, die der Wellenlänge $509{,}5\ m\mu$ entspricht. Man kann diesen Vorgang unter dem Fluoreszenzmikroskop (Metallelektrodenlampe) verfolgen und schon nach ganz kurzem Glühen grün fluoreszierende Körnchen in der rötlichgelben Grundmasse erkennen. Ähnlich wie Zinkoxyd Merck usw. verhält sich solches, das durch Verbrennen von Zinkpulver oder aus Zinkmethyl gewonnen wurde; wie das Zinkoxyd aus dem Nitrat verhält sich auch jenes aus Sulfat, Carbonat, Chlorid und Zinkammoniumsulfat. Diese letzteren verändern also ihren Farbton von längeren gegen kürzere Wellenlängen und bleiben bei $511\ m\mu$ und der Sättigung 0.2 stabil, während die Oxyde der ersten Gruppe ihre Fluoreszenzfarbe unter denselben Verhältnissen in der entgegengesetzten Richtung verschieben, der gegen die Wellenlängen $\lambda =$

[26] Wiener Akad. Ber. math. naturw. Kl. Abt. II b, **139**, 74 und 141, 437; vgl. dort auch die einschlägige Literatur, ferner A. Kutzelnigg, ibid. **64**, 761 und 74 (1934); N. D. Costeanu und Al. St. Cocosincui, Bul. Fac. Stiinte Cernauti 5, **169** (1931); J. G. Eisenbrand und G. W. Siebert, Arch. Pharmaz. / Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges., **272**, 440 (1934); V. N. Moris, Ind. Eng. Chim., **26**, 107 (1934).

[27] Bisher nicht veröffentlicht.

[28] S. Katz, Diss. II. Physik. Institut, Wien, **1934**.

= 535—545 mμ anwächst. Fluoreszenzmikroskopisch läßt sich die kleinste Menge Zinkoxyd als solches erkennen und durch Messung der Farbe mit dem Photometerokular nach entsprechender thermischer Behandlung einwandfrei agnoszieren.

6. Nachweis von Arsen und Antimon.

Arsentrioxyd zeigt weder unter der Eisenlampe (M. HAITINGER, F. FEIGL und H. SIMON, l. c.) noch unter der Quarzlampe (A. KUTZELNIGG[29]) nennenswerte Fluoreszenz. Dagegen konnte A. A. KING[30] bei der GUTZEIT'schen Methode an dem mit Quecksilberchlorid getränktem Filtrierpapier im ultravioletten Licht noch Flecke erkennen, die im sichtbaren Licht nicht wahrnehmbar sind. Erfassungsgrenze: 1 γ.

Nach J. GRANT[31] läßt sich auch die von ihm empfohlene Methode der Bestimmung kleiner Mengen von Antimon in Form von Antimonwasserstoff im Ultraviolett mit einer verbesserten elektrolytischen Marsh-Apparatur zu viel weiteren Grenzen treiben als im weißen Licht. Der Antimonspiegel wird in Salzsäure gelöst, mit Wasser gewaschen, mit klarem, gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser versetzt und gegen eine Standardlösung von Brechweinstein kolorimetriert. Erfassungsgrenze im ultravioletten Licht 1 bis 0,1 γ.

7. Nachweis von Wismut, Mangan und Antimon.

Ein fluoreszenzanalytischer Nachweis für Wismut und Mangan stammt von J. DONAU[32], der beobachtete, daß Calciumsalze, die mit einer Spur von Wismut- oder Mangansalzen versetzt wurden, beim langsamen Durchziehen durch eine Wasserstoffflamme, bevor sie zum Glühen kommen, cyanblau, bezw. sattgelb fluoreszieren, ohne daß die Flamme selbst gefärbt erscheint. Hierzu[33] wird möglichst reines Calciumcarbonat mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und eine kleine Menge desselben mittels eines platt-

[29] Ztschr. anorgan. u. allg. Chem., **208**, 29 (1932).

[30] Journ. Soc. chem. Ind., **47**, 30 (1928).

[31] Analyst, **53**, 626 (1929).

[32] Monatsh. Chem., **34**, 949 (1913).

[33] Über die Ausführung der Reaktion vgl. auch FR. EMICH, Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl., 1926, S. 153, und den Beitrag desselben Autors in Abderhaldens Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 3, S. 175, **1912**.

geschlagenen Platindrahtes oder eines Wedekindschen Magnesiumstäbchens in der Flamme zunächst schwach ausgeglüht; dann bringt man mittels einer zweiten Platinöse die wismuthaltige Lösung hinzu und glüht nochmals schwach aus. Wird das Präparat nach dem Auskühlen wiederholt an den unteren Flammenrand gehalten, so leuchtet es bei jedesmaligem Auftreffen der Flamme hell auf. Der Nachweis von Mangan wird auf dieselbe Weise durchgeführt, nur wählt man statt des Calciumcarbonats, das selbst oft manganhaltig ist, Calciumsulfat. Beide Reaktionen sind im gefilterten Ultraviolett deutlicher zu sehen als im weißen Licht. Empfindlichkeitsgrenze 0,0001 γ Wismut, bezw. 0,001 γ Mangan.

Später haben Fr. Paneth und E. Winterstein[34] bei Antimonpräparaten gleiches Verhalten beobachtet, doch fluoresziert Antimonkalk himmelblau und ist in seinem Farbton von jenem des Wismuts deutlich unterscheidbar.

8. Nachweis von Cadmium.

L. T. Fairhail und L. Proda[35] beobachteten, daß Cadmiumsalze, die nach Behandlung mit Schwefelwasserstoffwasser im gewöhnlichen Lichte nur sehr schwach gelb gefärbt erscheinen, im Ultraviolett lebhaft in der gleichen Farbe fluoreszieren, so daß sie noch in Konzentrationen von 0,02 mg in 50 ccm erkannt werden können; dies entspricht einer Empfindlichkeit von 1 : 2,500.000. Die Methode ist daher zum Nachweis geringer Mengen von Cadmium in organischer Substanz geeignet; diese darf wegen der Flüchtigkeit der Cadmiumsalze nicht auf gewöhnliche Weise verascht werden, sondern wird mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure langsam oxydiert. Die Lösung wird hierauf unter Zusatz von etwas Kupfer mit Ammoniak neutralisiert und auf eine Wasserstoffionenkonzentration von p_{H_3} gestellt. Dann leitet man Schwefelwasserstoff ein und setzt einen Tropfen Aluminiumchloridlösung zu, um zu verhindern, daß das Cadmiumsulfid in die kolloidale Form übergehe. Der Niederschlag wird in Salpetersäure und Salzsäure gelöst, getrocknet, die Fällung mit Schwefelwasserstoff zweimal wiederholt und die schließlich resultierende Lösung sorgfältig ein-

[34] B., 51, 1728 (1918).

[35] Journ. chem. Soc. London, 53, 1321 (1931).

gedampft; der Rückstand wird in Wasser gelöst, ein aliquoter Teil desselben mit einigen Tropfen einer 10%igen Kaliumcyanidlösung und etwas Schwefelwasserstoffwasser versetzt und dann gegen eine gleichartig hergestellte Standardlösung kolorimetriert. Die Lösung muß klar sein und leuchtend gelbe Fluoreszenz bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht zeigen.

9. Nachweis von Borsäure.

Zur Erkennung der Borsäure empfiehlt N. F. Zhirov[36] die Herstellung von Luminophoren mit Fluorescein als Aktivator, die leuchtend grüne Fluoreszenz zeigen und zu deren Beobachtung schon ganz schwache Ultraviolettstrahler als Lichtquelle genügen. Die optimale Konzentration der Fluoresceinlösung ist 1 : 10.000. Erfassungsgrenze 20 γ. L. Szébélledy und J. Gaál[37] empfehlen für den Nachweis von Borsäure Cochenilletinktur, welche diese zur orangegelben Fluoreszenz anregt. Die Reaktion geht optimal bei p_H 5,8—6,9 vor sich. Erfassungsgrenze 0,5 γ in 0,025 ccm; die Reaktion wird durch Ag, Hg, As, Sb, Ca, Sr, Ba, K, Na, (NH_4) nicht beeinflußt, durch die Schwermetalle verhindert und durch Al und Mg verändert.

10. Nachweis von schwefeliger Säure.

Die Fluoreszenz des Chininsulfats verwenden J. Grant und J. H. W. Booth[38] zum Nachweis kleiner Mengen von schwefeliger Säure durch Überführen derselben in Schwefelsäure mit 40%igem Wasserstoffsuperoxyd, dem eine Spur Chinin zugesetzt ist; dieses bewirkt eine prachtvoll blaue Fluoreszenz, wenn ein wenig schwefelige Säure oxydiert ist. Da das Wasserstoffsuperoxyd in den meisten Fällen selbst fluoresziert (jedenfalls infolge von Verunreinigungen), darf dieses Reagens nur in sehr geringer Menge verwendet werden, außerdem soll es immer im Leerversuch auf seine Fluoreszenz geprüft werden. Erfassungsgrenze 250 γ schwefelige Säure.

---

[36] Zhur. Prikldnoi Khin, **3**, 675 (1930).

[37] Magyar gyóguszerésztudományi Társaság Ertesitöje, **10**, 309 (1934); Ztschr. analyt. Chem., **98**, 255 (1934).

[38] Analyst, **57**, 514 (1932).

11. Nachweis von Seltenen Erden.

Die Fluoreszenz der Seltenen Erden haben R. Tomaschek und O. Deutschbein[39] im Kohlenbogen untersucht und konnten bei Salzen des Europiums und Terbiums starkes, bei Samarium und Dysprosium mäßiges Leuchten erkennen. M. Haitinger[40] prüfte die Fluoreszenz der Seltenen Erden im Lichte der Eisenbogenlampe in Form von Borax- oder Phosphorsalzperlen unter Verwendung des Spektralokulars. Die Methode ist für die mikrochemische Erkennung der Seltenen Erden verwertbar und wurde auch von A. Köhler und H. Haberlandt[41] zum Nachweis derselben in Apatiten und Pyromorphiten verwendet.

Von den Ceriterden fluoresziert nur das Cer im gefilterten Ultraviolett, und zwar als Boraxperle leuchtend blau; die Glieder des Tripels Europium, Samarium und Gadolinium zeichnen sich durch besonders lebhafte Fluoreszenz aus, und zwar leuchten die Perlen des ersteren feurigrot, des zweiten rötlichgelb und die des letztgenannten orangegelb. Von den Ytererden fluoresziert noch das Dysprosium leuchtend gelb, während das Thulium schwächer, und zwar veilchenblau, das Holmium noch schwächer gelb leuchtende Perlen gibt. Alle genannten Präparate zeigen gut charakterisierte Fluoreszenzspektren, und zwar das Cer ein kontinuierliches Spektrum mit einem ausgesprochenen Helligkeitsmaximum in der Gegend von 4500 AE, alle übrigen Bandenspektra mit 3 bis 6 im Spektralokular erkennbaren Banden, die sich, wie es den Anschein hat, mit einem Spektralapparat größeren Auflösungsvermögens noch in Teilbanden zerlegen lassen dürften; doch genügen die mit dem oben genannten einfachen Hilfsmittel gewonnenen Bilder für die Agnoszierung der Elemente vollkommen.

Bei Lanthan, Praseodym, Neodym, Erbium und Ytterbium konnte auch mit der Metallelektrodenlampe keine Fluoreszenz wahrgenommen werden.

Die Erfassungsgrenzen und Grenzkonzentrationen sind in folgender kleinen Tabelle verzeichnet:

---

[39] Physikal. Ztschr., **34**, 374 (1933); vgl. auch R. Tomaschek, Die Physik in regelmäßigen Berichten **2**, Heft 1 (1934).

[40] Wiener Akad. Ber. math. naturw. Kl. Abt. II a, **142**, 339 (1933).

[41] Chemie der Erde, **9**, 88 (1934).

Tabelle I.

	Erfassungsgrenze in γ	Grenzkonzentration
Cer	0,4	1 : 10.000
Samarium . . .	4,5	1 : 1.000
Europium . . .	20,0	1 : 500
Gadolinium . . .	45,0	1 : 100
Terbium	2,0	1 : 5.000
Dysprosium . . .	4,5	1 : 1.000

12. Nachweis von Uranylverbindungen.

Besonders leicht lassen sich die Uranverbindungen fluoreszenzanalytisch erkennen. Sie fluoreszieren nur in der Uranylform, und zwar in einem leuchtenden Gelbgrün. Die Uranoverbindungen fluoreszieren nicht, lassen sich aber leicht in die Uranylsalze überführen, indem man sie mit Salpetersäure abraucht oder mit Borax zu einer homogenen Masse zusammenschmilzt. Während die Uranylverbindungen in fester Form intensiv leuchten, fluoreszieren sie in wäßriger Lösung verhältnismäßig schwach, in Alkohol gelöst, fast gar nicht.

Viel intensiver als wäßrige Lösungen fluoreszieren solche in Schwefelsäure, die nach S. Wawilow und W. L. Lewschin[42] auch phosphoreszieren, während organische Säuren unter Zusatz von Halogensalzen die Fluoreszenzfähigkeit bedeutend vermindern (M. Perrin[43]). Noch stärkere Fluoreszenzerscheinungen können an festen Lösungen beobachtet werden. Während man die Fluoreszenz von Uranylsalzen in wäßrigen Lösungen im gefilterten Licht der Eisenbogenlampe und bei dunkel adaptiertem Auge höchstens bis zu einer Verdünnung von $1 : 10^7$ wahrnehmen kann (M. Pommer[44]), kommt man bei festen Lösungen viel weiter. E. L. Nichols und Mabel K. Slattery[45] verwenden Natrium- oder Kaliumphosphat, Borax, Natrium- oder Calciumfluorid als Lösungsmittel und konnten für jede derartige Lösung bei einem bestimmten Verhältnisse der Uransalze zum Lösungmittel eine maximale Helligkeit der Fluoreszenz feststellen. Weiters zeigte sich, daß nur jene Fluß-

[42] Naturwiss., **15**, 899 (1927).
[43] Compt. rend. Acad. Sciences, **178**, 2252 (1928).
[44] Maria Pommer, Diss. II. Physikal. Institut, Wien **1932**.
[45] Journ. opt. Soc. America, **12**, 449 (1926).

mittel mit Uran als Aktivator deutliches Leuchten im ultravioletten Licht hervorrufen, die für dieses eine ausgesprochene Durchlässigkeit besitzen. Am besten haben sich Natrium- und Lithiumfluorid bewährt (M. K. Slattery[46]).

Auch J. Papish und E. L. Hoag[47] verwenden ursprünglich Natriumfluorid zum Nachweis des Urans. Von den zahlreichen untersuchten Elementen leuchtet außer diesem nur noch das Niob beim Zusammenschmelzen mit dem genannten Natriumsalz gelbgrün; die durch das Niob aktivierte Fluoreszenz ist zwar schwächer und liegt weiter zu Grün, ist aber immerhin jener des Urans so ähnlich, daß Zweifel möglich sind. Untersucht man aber im ungefilterten Licht eines kondensierten Eisenbogens, dann zeigt Uran die charakteristische Fluoreszenz, während Niob nur blaßblau aufleuchtet. Im Filterultraviolett wird die Reaktion gleichfalls eindeutig, wenn man Kaliumfluorid als Lösungsmittel verwendet. In diesem Falle wirkt wohl Uran etwas schwächer aktivierend, das Niob aber gar nicht.

Boraxperlen zeigen noch deutliche Fluoreszenz, wenn sie mit 10^{-6} g Uran angeregt sind; mit Natriumfluorid, das in einer Platinöse mit einem Uransalz zu einer flachen, scheibenförmigen Perle zusammengeschmolzen ist, lassen sich noch 0,001 γ Uran unter dem Fluoreszenzmikroskop mit der Eisenbogenlampe erkennen (F. Hernegger[48]). Auf diese Weise kann man noch sehr kleine Mengen Pechblende, Uranglimmer und Quellensedimente sehr rasch und sicher auf ihren Urangehalt prüfen.

Alle Uransalze zeigen ein charakteristisches Fluoreszenzspektrum, das aus 6 bis 8 diskreten, auch mit dem Spektralokular deutlich sichtbaren Banden im Gebiete zwischen 470 und 630 mμ besteht, von denen die grüne Bande zwischen 500 und 530 mμ die intensivste ist. Die Fluoreszenzspektra der verschiedenen Uranylsalze zeigen im allgemeinen dasselbe Bild, allerdings mit kleinen Verschiedenheiten, die durch das Anion bedingt sind. Die einzelnen Uranylverbindungen lassen sich sehr leicht, wie die folgende Tabelle zeigt, durch die Farbbestimmung mit dem Photometerokular erkennen, in der λ die Wellenlänge, σ die Sättigung und H die Hellig-

[46] Journ. opt. Soc. America, **19**, 175 (1929).
[47] Proceed. Natural Acad. Sciences, **13**, 126 (1927).
[48] Wiener Anzeiger, **1933**, Nr. 2.

keit, bezogen auf Natriumsalicylat = 1, bedeutet; die hier verzeichneten Werte sind auf die von ED. HASCHEK[49] korrigierte KÖNIGsche Grundempfindungskurve bezogen[50].

Tabelle II.

	λ	σ	H.
Uranylfluorid	539	0,76	8,88
„ sulfat	534	0,69	5,99
„ nitrat	523	0,49	4,10
„ acetat	534	0,66	1,43
„ oxalat	525	0,43	0,41

Die hier gegebenen Daten demonstrieren gleichzeitig einen Fall — auf den bereits einleitend hingewiesen wurde — daß Stoffe, die in derselben Farbe fluoreszieren wie das Nitrat und Oxalat, das Sulfat und Acetat, durch die verschiedenen Werte für Sättigung und Helligkeit leicht auseinandergehalten werden können.

In der Praxis hat der fluoreszenzanalytische Nachweis des Urans bei Uranvergiftungen mit tödlichem Ausgang Verwendung gefunden (H. EITEL[51]), hierzu werden die Organe verascht und die in der Asche enthaltenen Uranverbindungen in die Uranylverbindungen übergeführt. Die fluoreszenzanalytische Untersuchung gestattet auch in diesem Falle geringere Mengen Uran nachzuweisen, als dies mit den üblichen chemischen Methoden möglich ist. J. VOLMAR[52] benutzt die Fluoreszenz von Uranylnitrat zum mikrochemischen Nachweis von Halogen- und anderen Ionen; Cl', Br', J', $(CN)'$, SCN', S'', $[Fe(CN_6)]'''$, ganz besonders aber das J'-Ion, löschen die Fluoreszenz des Uranylnitrats aus, dagegen sind die ClO_3'-, BO_3'-, No_3'-, SO_4''- und PO_4'''-Ionen sowie die organischen Halogenderivate Chloroform, Bromoform, Tetrachlorkohlenstoff, Chloral usw. nicht wirksam. Die Mengen eines wirksamen Ions, die zur Auslöschung der Fluoreszenz ein und derselben Menge UO_2-Ion notwendig sind, verhalten sich wie die Quotienten aus den Atomgewichten und ihrer Wertigkeit. Man kann daher sehr geringe Mengen eines

[49] Wiener Akad. Ber. math. naturw. Kl. Abt. II a. **143**, 71 (1934); vgl. auch MARIA MACHTLINGER, Diss. II. Physikal. Institut, Wien 1933.

[50] M. HAITINGER, bisher unveröffentlichte Untersuchungen.

[51] Arch. pathol. Pharmakol., **135**, 188 (1928).

[52] Bull. Soc. Chim. Farmac., **42**, 307 (1927).

wirksamen Ions, wie Cl′, Br′, J′, S″ usw., in Gegenwart der unwirksamen Ionen erkennen. Auch ist es möglich, Spuren von Mineralhalogeniden in Gegenwart solcher organischer Verbindungen, z. B. Chlorwasserstoff in Chloroform, mit weitaus größerer Empfindlichkeit nachweisen, als es der Kodex verlangt. Volmar und Mathis[53] untersuchten die Wirkung einiger Ionen auf die Fluoreszenz des Uranylnitrats und konnten folgende Reihe zunehmender fluoreszenzhemmender Wirkung der Anionen aufstellen: NO_2', Cl′, Salicylat, S_2O_3'', CrO_4'', $Fe(CN)_6'''$, MnO_4', S″, As_2O_3'', $Fe(CN)_6''''$, SCN′, Cr_2O_7'', Br,′ J′. Von den untersuchten Kationen stört nur das $Ag^{\cdot}$ die Fluoreszenz.

IV. Organische Verbindungen.

A. Fluoreszenzerscheinungen an organischen Verbindungen.

Wenn unter den anorganischen Verbindungen nur wenig fluoreszierende Stoffe zu finden sind, so gilt für die organischen gerade das Gegenteil; selbstverständlich sind noch lange nicht alle Verbindungen daraufhin untersucht worden und es kann auch im folgenden nur eine kleine Auslese der untersuchten Stoffe beschrieben, bezw. auf die Originalarbeiten verwiesen werden. Doch dürfte eine kurze Übersicht geeignet sein, auf die Möglichkeiten hinzuweisen, in welcher Richtung Fluoreszenzphänomene für weitere Untersuchungen verwertet werden können.

Aliphatische Verbindungen.

Kohlenwasserstoffe selbst sind im reinen Zustande wenig untersucht. Nach Angaben von H. R. Hirst[54] fluoreszieren nur die gesättigten Kohlenwasserstoffe.

Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Methyl- und Äthylalkohol. Äther, Petroläther, Aceton, Formaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Methylacetat, Essigester und Glyzerin sind im reinen Zustande fluoreszenzfrei; Handelsware zeigt oft eine bläuliche Fluoreszenz; über die Reinigung dieser Stoffe vergleiche M. Haitinger, Sammelreferat Methodik (l. c.).

Die Fettsäuren zeigen eine mehr oder weniger blaue Fluoreszenz, ihre Salze verschiedenfarbige, von den Kationen beeinflußte Fluoreszenz. Schwach blau bis violett fluoreszieren auch die Aminosäuren

[53] Bull. Soc. chim. France [4], **53**, 385 (1931).

[54] J. Text. Ind. **18**, 369 (1927).

(G. Klein und H. Linser[55]). In alkalischer Lösung fluoresziert Glycin leuchtend blau.

Ein eigentümliches Verhalten zeigt Kreatinin, das bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht schwach bläulich leuchtet, beim Erhitzen mit Fettsäuren auf 165° bis 170° stark gelbgrün fluoresziert, ohne seine Zusammensetzung zu verändern; die Änderung der Fluoreszenz ist auf den Übergang der Ketoform in die Enolform zurückzuführen (G. Reif[56]).

Kohlehydrate fluoreszieren lichtblau bis violett; bei einigen Polysacchariden ist mit der Verkleinerung des Ballungszustandes ein Ansteigen der Fluoreszenz zu beobachten (H. Pringsheim und O. Gerngross[57]).

Die Fluoreszenz von Celluloseacetatsolen ist unabhängig von den kolloiden Eigenschaften (Mc. Nally und W. Vanselow[58]).

Aromatische Verbindungen.

Benzol, Toluol und Xylol fluoreszieren im Ultraviolett; Substitution der Wasserstoffatome, Kondensation und Kopplung der Benzolringe verschiebt die Fluoreszenz in das Gebiet des sichtbaren Lichtes (J. Stark und W. Steubing[59]). So zeigt schon Phenol im reinen Zustande, ebenso wie Brenzcatechin, Hydrochinon, Phloroglucin usw. sichtbare Fluoreszenz. Auch Benzoesäure und Salicylsäure fluoreszieren blau; ganz besonders lebhaft leuchten die von E. Bayle und R. Fabre[60] untersuchten Salicylate in verschiedenen Farben, die durch die Kationen bedingt sind.

Naphthalin fluoresziert lichtblau, Anthracen intensiv blau, β-Naphthol stärker als α-Naphthol, das Anthranol fluoresziert, Anthron dagegen nicht. Die Fluoreszenz einiger Anthron- und Anthranolverbindungen beschreiben G. F. Attree und A. G. Perkin[61]. Auch die β-Naphthalinsulfosäure leuchtet stärker als die α-Isomere (D. Littolff[62]). Naphthylaminsulfosäuren und viele andere Deri-

[55] Österr. Botan. Ztschr., **79**, 125 (1930).
[56] Ztschr. Unters. Lebensmittel, **58**, 28 (1929).
[57] B., **61**, 2009 (1928).
[58] Journ. Amer. chem. Soc., **52**, 3846 (1930).
[59] Physikal. Ztschr., **9**, 481 (1908).
[60] Compt. rend. Acad. Sciences, **178**, 632 (1924).
[61] Journ. chem. Soc. London, **53**, 144 (1931).
[62] Arch. Phys. biol., **6**, 97 (1927).

vate des Naphthalins zeigen lebhafte Fluoreszenz. Angaben hierüber finden sich bei E. Dziewonski und Mitarbeiter[63].

Über die Fluoreszenz von Anthracenderivaten berichtet C. Liebermann[64]. Beiträge hierzu finden sich auch in den Arbeiten von E. de Barry Barnett[65], E. Clar[66] und H. Goudet[67]. Auch Acenaphthen und Perylenderivate fluoreszieren lebhaft (K. Dziewonski und J. Moszew, bezw. J. Stiefer[68] und E. Clar[69]). Phenanthren, Reten und Chrysen fluoreszieren blau bis blauviolett.

Über die Fluoreszenz der Derivate mehrkerniger Kohlenwasserstoffe, wie des Pyrens, Perylens, Naphthenanthracens, das selbst intensiv gelb fluoresziert (E. Elbs[70]), finden sich in den Arbeiten von E. Clar und Mitarbeitern[71] wertvolle Anhaltspunkte.

Fluoren und Triphenylmethan fluoreszieren violett. Über die Fluoreszenz von Benzyl-, Benzoyl- und Propionylfluorenen, die zumeist sowohl fest als auch in Schwefelsäure gelöst fluoreszieren, siehe K. Dziewonski und Mitarbeiter[72], über die -sulfonsäure Ch. Courtot[73].

Zahlreiche fluoreszierende Verbindungen der Fluoranreihe mit zumeist gelber bis grüngelber Fluoreszenz beschreibt A. Dominkiewicz[74]. Stilben emittiert in Ultraviolett, seine Verbindungen dagegen in sichtbarem Licht; so fluoresziert beispielsweise 4-Nitro-4-dimethylaminostilben goldgelb (P. Pfeiffer, T. Engelhardt und W. Alfuss[75]). Nach Ch. Moureu und Mitarbeitern[76] fluores-

[63] Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres Ser. A. **1928**, 507, **1933**, 99, und Roczniki Chem., **12**, 693 (1932).

[64] B., **13**, 913 (1880).

[65] B., **64**, 59, 2185 (1931); **65**, 1301 (1932).

[66] B., **64**, 1676 (1931).

[67] Arch. Sciences phys. nat. (5), **12**, 128 (1930).

[68] Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres Ser. A. **1931**, 232, 242.

[69] B., **65**, 648 (1932).

[70] B., **19**, 2206 (1886).

[71] B., **62**, 350, 490, 950, 3021 (1929); **64**, 2194 (1931); **65**, 846, 1425, 1521 (1932).

[72] Bull. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres Ser. A. **1930**, 399, 529; **1932**, 293; Roczniki Chem., **12**, 167 (1932); **13**, 283 (1933).

[73] Ann. Chim. Phys. (10), **14**, 5 (1930).

[74] Roczniki Chemji, **10**, 667 (1930); **11**, 103, 113 (1931).

[75] A., **467**, 158 (1929).

[76] Compt. rend. Acad. Sciences, **182**, 1440 (1926).

ziert Rubren in organischen Lösungsmitteln intensiv gelb, verliert aber die Fluoreszenz rasch unter dem Einfluß von Licht und Luft. An dieser Eigenschaft erkennt man bei der Darstellung des Rubrenperoxyds das Ende des Oxydationsprozesses[77]. Bei der Gewinnung des Rubrens, unter dessen Begleitprodukten sich noch zwei phosphoreszierende Kohlenwasserstoffe befinden[78], entsteht übrigens noch eine violett fluoreszierende isomere Verbindung, die gegen Licht und Luft unempfindlich ist (Ch. Moureu usw.[79] und Ch. Dufraisse und L. Enderlin[80]). Weitere Angaben über die Fluoreszenz von Rubrenverbindungen finden sich bei Ch. Dufraisse und R. Buret[81] und L. Enderlin[82]. Phthalsäure fluoresziert blaugrün, Aminoterephthalsäurehydrazid, fest und in Lösung, stark hellblau (H. O. Albrecht[83]), Terephthalsäure himmelblau, Aminoterephthalsäure goldgelb, nach Zusatz von Alkali leuchtend blau (M. Haitinger[84]).

Viele fluoreszierende Verbindungen finden sich unter den Pyronderivaten; so leuchtet Cumarin grün, Umbelliferon blau, Aesculetin violett, ebenso sein Glycosid, das Aesculin blau usw. (E. Bayle, R. Fabre und H. George[85]). Weitere Angaben über Cumarin- und Pyronderivate finden sich bei F. W. Canter, F. H. Curd und A. Robertson[86] und W. F. Sandrock und E. Glaser[87].

Acridinsalze fluoreszieren in Lösung blau, ebenso die alkoholische Lösung des Acridons; hierüber finden sich zahlreiche Angaben in den Arbeiten von K. Lehmstedt sowie K. Lehmstedt und H. Hundertmark[88].

---

[77] Compt. rend. Acad. Sciences, **183**, 101 (1926).
[78] Bull. Soc. chim. France [4], **47**, 221 (1930); Journ. Chim. Phys., **27**, 89 (1930).
[79] Compt. rend. Acad. Sciences, **183**, 101 (1926).
[80] Compt. rend. Acad. Sciences, **194**, 183 (1932).
[81] Compt. rend. Acad. Sciences, **192**, 1389 (1931).
[82] Bull. Soc. chim. France [4], **51**, 132 (1932).
[83] Ztschr. physikal. Chem., **136**, 821 (1928).
[84] Bisher nicht veröffentlicht.
[85] Bull. Soc. chim. France, **37**, 89 (1925).
[86] Journ. chem. Soc. London, **1931**, 1245, 1255, 2426; **1932**, 1180.
[87] Arch. Pharmaz. / Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges., **266** (1928).
[88] B., **62**, 1065 (1929); **64**, 1232, 2386 (1931); **65**, 834, 999 (1932).

Ferner fluoreszieren viele Verbindungen der Indolreihe (W. O. Kermak und R. H. Slater[89]. Carbazol fluoresziert blau.

Chinolin fluoresziert noch in stark verdünnter Lösung himmelblau; von seinen Derivaten fluoreszieren das 2 (p-Dimethylaminostyrol) chinolin, das 6-Methyl-, 6-Oxy-, 6-Aethoxy- und 6-Methoxyderivat, andere dagegen nicht; die fluoreszierenden Verbindungen enthalten alle die Vinylgruppe (U. N. Brahmachari und T. Bhattacharjee[90]). Über die Fluoreszenz von Piperidino- und Piperazinoderivaten des Chinolins finden sich Angaben bei W. O. Kermak und I. F. Smith[91].

Von den Gerbstoffen fluoreszieren die Pyrogallolgerbstoffe in Aceton blauviolett, die Catechingerbstoffe gelb, davon Tizera und Quebracho intensiv gelb (L. Meunier und A. Jaffé[92]). Ursache der gelben Fluoreszenz ist das Fisetin (O. Gerngross und H. Hübner[93]), während der Träger der prachtvoll blauen Fluoreszenz des Fichtenrindenextraktes in einem von O. Gerngross[94] aus der inneren Rinde der Fichte isolierten (vorläufig noch unbenannten) Stoff zu suchen ist, der durch Adsorption an Watte (Sammelreferat, Methodik, l. c.) noch in Verdünnungen von $1 \cdot 10^6$ nachgewiesen werden kann.

Besonderes Interesse haben die Alkaloide erregt; die ersten Arbeiten stammen aus den Jahren 1910 und 1911 von O. Marschall[95], bezw. P. Rabe und O. Marschall[96], die die Chinaalkaloide im Sonnen- und Bogenlichte untersuchten. F. Heller[97], der eine große Anzahl von Alkaloiden mit der Lehmann'schen Apparatur beobachtete, konstatierte, daß die Fluoreszenzphänomene zur mikrochemischen Charakterisierung bei toxikologischen Untersuchungen prinzipiell geeignet seien, gibt aber keine zahlen-

[89] Journ. chem. Soc. London, **1928**, 32.

[90] Journ. Indian chem. Soc., **7**, 527, 831 (1930).

[91] Journ. chem. Soc. London, **1930**, 1356; **1931**, 3096.

[92] Le cuir technique, **18**, 166 (1926). Journ. Internat. Soc. Leather Trades Chemists, **10**, 212 (1926).

[93] Collegium, **1927**, 426, und B., **60**, 2094 (1927).

[94] Collegium, **1929**, 512; Gerber, **55**, 260 (1929). Cuir technique **23**, 82 (1930).

[95] Diss. Jena, **1910**.

[96] A., **382**, 360 (1911).

[97] Intern. Ztschr. f. phys. chem. Biol., **2**, 397 (1916).

mäßigen Daten. P. W. Danckwortt und E. Pfau[98] haben die kapillaranalytische Untersuchungsmethode zur Beobachtung der Fluoreszenzerscheinungen an Alkaloiden herangezogen und konnten feststellen, daß diese noch zu positiven Resultaten führt, wo die bekannten Alkaloidreagenzien versagen. So kann z. B. Morphin noch bei einer Verdünnung von 0,001 mg in 30 ccm Flüssigkeit durch die hellblau leuchtende Zone am oberen Ende des Kapillarstreifens nachgewiesen werden.

Es hat also den Anschein, daß sich durch die Fluoreszenzanalyse die Erfassungsgrenzen weit herabsetzen lassen, und es wäre vielleicht nicht aussichtslos, die Methode durch messende Versuche unter dem Fluoreszenzmikroskop weiter auszubauen; hierbei könnten die direkten Beobachtungen der am Objektträger auskristallisierten Probe, Adsorptions- und kapillaranalytische Versuche, sowie die Untersuchung von Lösungen bei verschiedener Wasserstoffionenkonzentration in Betracht.

Die Alkaloide des Isochinolins und Tetrahydroisochinolins, unter denen sich das sehr stark grün leuchtende Hydrastin befindet, haben E. Bayle und R. Fabre[99] untersucht; weitere Angaben finden sich bei G. Klein und H. Linser (l. c.). A. Andant[100] untersuchte Alkaloide unter dem Einfluß verschiedener Wellenlängen und fand bei jeder Frequenz für dasselbe Präparat ein anderes Fluoreszenzspektrum.

Über Farbstoffe liegen bis jetzt verhältnismäßig wenig Mitteilungen vor; wenn an festen derartigen Stoffen im allgemeinen keine Fluoreszenz wahrgenommen werden konnte (A. Seyewetz und J. Blanc[101]), so liegt dies wohl an der Unzulänglichkeit der Hilfsmittel; mit meinem lichtstarken Fluoreszenzmikroskop und der Eisenbogenlampe als Lichtquelle können immerhin oft sehr intensive Leuchterscheinungen auch an Pulvern beobachtet werden; Ansätze hierzu finden sich bei P. Balavoine[102].

Ich hatte Gelegenheit, viele mir von der I. G. Farben A. G. über-

[98] Arch. Pharmaz. / Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges., **265**, 68 (1927).

[99] Compt. rend. Acad. Sciences, **178**, 2181 (1924).

[100] Compt. rend. Acad. Sciences, **185**, 713 (1927).

[101] Bull. Soc. chim. France [4], **45**, 611 (1929); Compt. rend. Acad. Sciences, **188**, 714 (1929).

[102] Arch. Sciences phys. nat., **5** [12], 62 (1930).

lassene Farbstoffe auf ihre Fluoreszenz hin zu untersuchen und habe dieselben sowohl im festen Zustande als auch gelöst an Cellulose und Schafwolle adsorbiert, sowohl unverändert als auch nach Zusatz von Säuren und Alkalien untersucht und will in Kürze über die gemachten Beobachtungen referieren[103].

An Nitro- und Nitrosofarbstoffen konnte ich keine Fluoreszenz beobachten. Azofarbstoffe fluoreszieren wohl, aber nicht sehr auffällig; von den untersuchten Farbstoffen fluoreszieren die basischen nicht, wohl aber alle mir zugänglich gewesenen einfachen sauren. Pyrazalonfarbstoffe fluoreszieren stark orange bis rot und sind sehr empfindlich gegen den Einfluß von Säuren und Alkalien. Salzfarben, deren Stammsubstanz die Azogruppe enthält, fluoreszieren sehr schwach oder gar nicht, solche mit einem Thiazolring, wie Primulin, Primulingelb, Thiazolgelb, Thioflavin S usw., äußerst lebhaft. Triphenylmethanfarbstoffe fluoreszieren in Lösung, Ketoimide (Auramin) dagegen nur fest. Unter den Xanthenfarbstoffen finden sich die stärkst fluoreszierenden Farben, wie Fluoresceïn, die Eosine, Rhodamine, Erythrosine usw.; die Anthrachinonfarbstoffe und das Alizaringelb leuchten schwach, dagegen fluoreszieren die Acridinfarbstoffe (Euchrysin, Phosphin, Trypaflavin usw.) äußerst lebhaft; sie sind außerordentlich empfindlich gegen Änderungen der Wasserstoffionenkonzentration[104]. Diphenylamin- oder Chinonimidfarbstoffe zeigen im allgemeinen keine besondere Fluoreszenz, ebensowenig wie die Indanthrenfarbstoffe.

Sehr viele fluoreszierende Substanzen findet man unter den Derivaten des Flavons und Flavanols; Angaben hierüber finden sich in den Arbeiten von Kostanecki und Mitarbeitern; so fluoreszieren Chrysen, Apigenin, Fisetin, Kämpferol usw. Hesperidinartige Verbindungen und Flavone in Pflanzen haben R. Wasicky, G. Rotter und A. Thumer[105] fluoreszenzmikroskopisch untersucht.

Harze fluoreszieren mehr oder weniger blau und müssen an frischen Bruchflächen untersucht werden, weil oberflächlich oxydierte Flächen andere Fluoreszenzfarben zeigen (K. Schmidinger[106]). Bernstein fluoresziert gelbgrün. Formaldehydkondensationsprodukte

[103] Bisher nicht veröffentlicht

[104] K. Singer, Diss. II. Physik. Institut Wien, 1934.

[105] Arch. Pharmaz. / Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges., 272, 290 (1934).

[106] Farbenztg., 31, 2451 (1926).

absorbieren das Ultraviolett vollkommen, während die Ureite für dieses durchlässig sind (G. KOSTKA[107]).

Eiweißstoffe fluoreszieren fast durchweg hellblau und es scheint eine Unterscheidung nur durch exakte Farbbestimmung möglich zu sein. Angaben über die Fluoreszenzfarben finden sich bei G. KLEIN und H. LINSER (l. c.) und H. STÜBEL[108]. In alkalischer Reaktion geben sie neben der von A. HARDEN und D. NORRIS beobachteten Farbreaktion auch grüne Fluoreszenz, die vom p_H der Lösung unabhängig ist (A. ROCHE[109]).

B. Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.

Wie schon mehrfach erwähnt, ändert sich bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen sehr oft die Fluoreszenzfarbe sowohl im Farbton als auch in ihrem Sättigungsgrad; viele organische Substanzen, wie beispielsweise Chinin, Umbelliferon, β-Naphthol usw. zeigen einen so scharfen Farbumschlag, daß sie als fluoreszierende Indikatoren verwendet werden können (vgl. hierzu Sammelreferat, Methodik, l. c.). Gelegentlich solcher Untersuchungen, die im II. Physikalischen Institut der Universität Wien durchgeführt wurden, konnte ein solches Verhalten auch bei verschiedenen Farbstoffen (Rhodamin, Euchrysin, Thioflavin S, Geranin, Phosphin 3 R usw.) und Alkaloiden (Atropin, Cinchonin, Brucin usw.) festgestellt werden (K. SINGER, l. c.), so daß sich daraus die Möglichkeit ergibt, diese Erscheinung zur Erfassung von p_H-Werten unter Heranziehung der einleitend erwähnten Farbbestimmungsmethode zu verwenden. Daß eine solche mit einer Genauigkeit von 0,02 Einheiten auch im Tageslicht möglich ist, gehört zwar nicht in dieses Referat, sei aber dennoch erwähnt (H. KLEIN[110]). Beobachtungen unter dem Fluoreszenzmikroskop gestatten Messungen mit Mengen, die jedenfalls nur Bruchteile eines Kubikzentimeters betragen. Teilresultate einer bisher noch nicht abgeschlossenen Versuchsreihe zeigen, daß sich mit ungefähr 60 cmm einer vorgelegten Lösung exakte p_H-Bestimmungen durchführen lassen[111].

[107] Chem.-Ztg., **53**, 117, 138 (1929).
[108] Arch. Physiol., **142**, 1 (1911).
[109] Compt. Soc. Biol., **110**, 47 (1932); Bull. Soc. chim. biol., **14**, 1026 (1932).
[110] Diss. II. Physikal. Institut Wien, 1933.
[111] Bisher noch nicht veröffentlicht.

1. Nachweis von β-Naphthol und Resorcin.

Für den Nachweis von β-Naphthol empfiehlt G. DE HAAS[112], die Probe mit einem Gemisch von gleichen Teilen Eisessig und Schwefelsäure zu versetzen; nach dem Schütteln beobachtet man grüne Fluoreszenz; die fluoreszierende Substanz kann mit Äther, Chloroform oder Petroläther nicht extrahiert werden. Thymol, Kresol, Phenol, Guyakol, Kreosot und auch α-Naphthol geben bei gleicher Behandlung keine Fluoreszenzerscheinungen; die Reaktion kann daher zum Nachweis von β-Naphthol in Gegenwart von α-Naphthol verwendet werden. Grenzkonzentration 1 : 100.000.

Nach J. L. ZWICKER[113] ist die Reaktion durch geringe Mengen von Acetaldehyd verursacht, die sich zufällig in der Essigsäure befinden; reine Essigsäure gäbe die Fluoreszenz nicht, weshalb N. SCHOORL[114] die Verwendung von Eisessig, dem Spuren von Aldehyd zugesetzt sind, empfiehlt.

L. COLOMBIER[115] zeigte, daß die Schwefelsäure allein genügt, um die Reaktion hervorzurufen. Dagegen gelingt nach diesem Autor mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Acetessigester (1 : 1) der Nachweis von Resorcin; es tritt violette Fluoreszenz auf. Erfassungsgrenze 50 γ Resorcin.

Auch die Oreinreaktion nach CRUMP mit Chloroform und Kalilauge, bei der schon im Tageslicht grüne Fluoreszenz beobachtet werden kann, gestaltet sich nach Verdünnung mit Wasser im filtrierten Ultraviolett viel empfindlicher (COLOMBIER, l. c.).

2. Nachweis von Äpfelsäure.

Äpfelsäure kann durch Überführung in Umbelliferon fluoreszenzanalytisch nachgewiesen werden (COLOMBIER, l. c.). Hierzu wird die Probe mit einer 0,1%igen Resorcinlösung versetzt, zur Trockne eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Natronlauge neutralisiert, wobei schön blaue Fluoreszenz beobachtet werden kann. Erfassungsgrenze 100 γ. Die Reaktion tritt aber auch bei anderen β-Ketonsäuren auf.

---

[112] Pharmac. Weekbl., **68**, 29 (1931).
[113] Ebenda, **68**, 63 (1931).
[114] Ebenda, **68**, 279 (1931).
[115] Ann. Falsifications, **24**, 89 (1931).

Eine weitere Reaktion beschreibt S. A. Celsi[116]; sie beruht auf der Bildung von Homoumbelliferon, wozu die Äpfelsäurelösung mit konz. Schwefelsäure und Orcin erwärmt und dann mit Ammoniak bis zur deutlichen alkalischen Reaktion versetzt wird. Die schön blaue Fluoreszenz tritt bei freier Säure wie beim Natrium-, Kalium- und Calciumsalz ohne weiteres auf, beim Bleisalz muß vorerst vom Niederschlag abfiltriert werden; Acetessigsäure, Zitronensäure und Bernsteinsäure stören die Reaktion (bei Wasserbadtemperatur) nicht. Erfassungsgrenze im Tageslicht 10 γ Äpfelsäure.

E. Eegriwe[117] zieht die bläuliche Fluoreszenz, die entsteht, wenn Äpfelsäure mit wenig β-Naphthol enthaltender Schwefelsäure versetzt wird, zum Nachweis derselben heran. Diese Reaktion wird durch Oxal-, Wein-, Zitronen-, Bernstein-, Zimt-, Benzoe-, Salicyl-, Essig- und Ameisensäure nicht gestört. Einige Oxysäuren, wie Glykol-, Weinsäure, bewirken das Auftreten einer mehr oder weniger grünen Fluoreszenz. F. Feigl (Tüpfelreaktionen, l. c., S. 413) konnte auf diesem Wege noch 10 γ Äpfelsäure bei Grenzkonzentration von 1 : 5000 nachweisen.

3. Nachweis der Weinsäure.

Erwärmt man Weinsäure mit konz. Schwefelsäure, welche $\beta\beta'$-Dinaphthol gelöst enthält, so entsteht grüne Fluoreszenz, die sich nach dem Erkalten noch verstärkt. Mit dem Auftreten der grünen Fluoreszenz verschwindet auch das violette Leuchten des Reagens. 50 γ Weinsäure sind noch neben unbeschränkten Mengen von Oxal- oder Bernsteinsäure, neben der 1000fachen Menge Zitronensäure, der 150fachen Menge Zimtsäure oder der 10fachen Menge Äpfelsäure nachweisbar. Erfassungsgrenze 10 γ Weinsäure; Grenzkonzentration 1 : 5000 (F. Feigl, Tüpfelreaktionen, l. c., S. 413).

4. Nachweis der Zitronensäure.

Zum fluoreszenzanalytischen Nachweis der Zitronensäure überführt L. Colombier (l. c.) diese durch Erhitzen mit einer verdünnten Kaliumpermanganatlösung in Acetondicarbonsäure, ver-

[116] Quimica e Industria, 3, 205 (1926).
[117] Ztschr. analyt. Chem., 89, 121 (1932).

setzt sie mit einer 1%igen Resorcinlösung und verfährt dann wie bei der Äpfelsäure.

Eine besonders empfindliche Methode haben F. Feigl und V. Anger̈er ausgearbeitet. Sie überführen diese nach einem neuen Verfahren in Citracinsäure (2,6 Dioxypyridindicarbonsäure) und gehen dabei von einem Tropfen der Probelösung aus. Hierzu wird letztere mit Thionchlorid in Aconitsäurechlorid und dieses durch Kochen in Aconitsäuretriamid umgewandelt, aus welcher durch Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure Zitronensäure entsteht, deren Ammonsalz, das durch Zusatz von Ammoniak gebildet wird, in wäßriger Lösung intensiv blau fluoresziert. Erfassungsgrenze 1 γ Zitronensäure, Grenzkonzentration 1 : 50.000 (F. Feigl, Tüpfelreaktionen, l. c.).

Der Nachweis von Zitronen- und Äpfelsäure ist bei der Untersuchung von Essig von Bedeutung. Fruchtessig muß immer einen Gehalt an diesen Säuren haben, die nach der Feigl'schen Methode rasch und sicher erkannt werden können.

5. Nachweis von 1,2-Dicarbonsäuren.

Wie schon einleitend erwähnt, ist es F. Feigl und Mitarbeitern gelungen, mit einem einzigen Reagens ganze Gruppen organischer Verbindungen zu erfassen und innerhalb derselben einzelne Glieder nachzuweisen. Diese elegante und leicht auszuführende Methode führt durch Beobachtung der Fluoreszenz zu viel geringeren Erfassungsgrenzen, als jene sind, die im weißen Licht erkannt werden können, und gibt auch noch Resultate, wo die Tageslichtbeobachtung versagt (vgl. die Tabelle, Seite 349). Sie ist vorläufig für die 1,2-Dicarbonsäuren und die aliphatischen Amine ausgearbeitet. Der Nachweis der ersteren (F. Feigl, Tüpfelreaktionen, l. c.) gründet sich darauf, daß Dicarbonsäuren mit Carboxylgruppen in der 1,2-Stellung (eine davon kann auch durch die SO_3H-Gruppe ersetzt sein), bezw. Derivate derselben, wie Ester, Anhydride oder Imide, beim Schmelzen mit Resorcin Farbstoffe der Fluoresceinreihe (bezw. Sacchareine) bilden, die in alkalischer Lösung intensiv gelbgrün fluoreszieren. 1,2-Dicarbonsäuren, die, benachbart zur Carboxylgruppe, eine freie OH-Gruppe tragen, gehen bei Einwirkung von Schwefelsäure bei der Resorcinschmelze unter CO-Abspaltung in Halbaldehyde der Malonsäure über und kondensieren sich mit Re-

sorcin zu Umbelliferon und seinen Homologen, die alle intensiv blau fluoreszieren. Hierbei ist frisch sublimiertes Resorcin zu verwenden und die Temperatur auf 130° zu erhalten. Nach beendigter Schmelze wird das Reaktionsprodukt in Wasser gelöst und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Die bei den einzelnen Säuren beobachteten Tageslicht- und Fluoreszenzfarben sowie die Erfassungsgrenzen sind in Tabelle III verzeichnet.

Tabelle III.

	Tageslichtfarbe	Fluoreszenz im Uv.	Erfassungsgrenze in γ Tageslicht	Fluoreszenz
Tricarballylsäure	gelbrosa	grasgrün	5	5
Zitronensäure	gelb	himmelblau	15	1
Weinsäure	braunrot bis rot	dunkelgrün	—	25
Phthalsäure	gelbbraun	lichtgrün	5	5
Mellithsäuretrimethylester	gelb	hellgrün	2,5	2,5
Dioxymaleinsäure	rot	blaugrün	40	15
Bernsteinsäure	gelb	smaragdgrün	5	5
Bernsteinsaures Kalium	gelb	smaragdgrün	5	5
Bernsteinsäureanhydrid	gelb	smaragdgrün	5	5
Succinimid	gelb	smaragdgrün	5	5
Äpfelsäure	gelb	hellblau	—	1
Saccharin	gelb	grüngelb	10	5
Asparagin	dunkelweinrot	dunkelgrün	5	10
Naphtholsäure	gelbbraun	dunkelgrün	5	5

Für den Lebensmittelchemiker ist der Nachweis von Saccharin in Spirituosen, Fruchtsäften, Marmeladen usw. wichtig; er gelingt leicht und rasch nach der angegebenen Methode.

6. Nachweis von aliphatischen Aminen.

Der Nachweis von aliphatischen Aminen durch Fluoreszenz beruht auf dem Umstand, daß alle Verbindungen, welche die NH_2-,

NH- oder NCH_3-Gruppen enthalten, beim Schmelzen mit Fluoresceinchlorid und wasserfreiem Zinkchlorid Rhodaminfarbstoffe liefern. Hierzu wird ein Tropfen der salzsauren Probelösung zur Trockene eingedampft, der Trockenrückstand mit einer Spatelspitze Fluoresceinchlorid (vgl. hierzu A. v. BAEYER[118]) und der doppelten Menge Zinkchlorid bei 250—260° geschmolzen und die Schmelze in alkoholischer Salzsäure gelöst. Diese zeigt bei Anwesenheit von primären aliphatischen Aminen eine gelbgrüne Fluoreszenz; die sekundären fluoreszieren orangerot, während bei den aromatischen Aminen überhaupt keine Fluoreszenz auftritt, so daß diese Reaktion eine Unterscheidung zwischen aliphatischen und aromatischen Aminen ermöglicht. Die mit dieser Methode erreichbaren Erfassungsgrenzen sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle IV.

	Tageslichtfarbe	Fluoreszenz im Uv.	Erfassungsgrenze in γ
Primäre Amine:			
Ammonchlorid	rosa	gelbgrün	30
Hydroxylaminchlorhydrat	rosa	gelb	20
Hydrazinsulfat	orange	gelb	20
Methylaminchlorhydrat	rot	gelb	10
Glykokollesterchlorhydrat	rosa	gelb	20
Sekundäre Amine:			
Diäthylamin	rot	orangerot	4
Piperidin	rot	orangerot	4
Acetursäureester	orange	orangegelb	20

7. Nachweis von Pyrolderivaten.

Dieselbe Reaktion läßt sich auch zum Nachweis von Pyrolderivaten verwenden, die gelb bis gelbgrün fluoreszieren. Beispiele zeigt die Tabelle V (F. FEIGL, Tüpfelreaktionen, l. c., und F. FEIGL, V. ANGER und R. ZAPPERT[119]).

---

[118] A., **138**, 18 (1876).

[119] Mikrochemie, **XVI**, 67 (1934).

Tabelle V.

	Tageslichtfarbe	Fluoreszenz im Uv.	Erfassungsgrenze in γ
Acetamid	orange	gelb	20
Benzamid	orange	gelbgrün	20
Semicarbazid	kirschrot	orangegelb	20
Phthalimid	gelb	gelb	40
Saccharin	rot	gelb	50

8. Nachweis von Phthalsäurediäthylester.

Nach J. Suchodolski[120] kann Phthalsäurediäthylester in Spiritus bei gleichzeitiger Anwesenheit von Verbindungen, die eine „Pseudofluoreszenz" verursachen, durch Erhitzen mit Resorcin in Gegenwart von konz. Schwefelsäure nachgewiesen werden. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gelöst und mit Natronlauge behandelt. Beim Vorhandensein großer Mengen von Verbindungen, die „Pseudofluoreszenz" hervorrufen, verschwindet diese nach 24 bis 48 Stunden.

9. Nachweis von Pyridinbasen.

T. Pavolini[121] empfiehlt das Chlorhydrat von 2,3-Diaminophenazin zum Nachweis von Pyridinbasen, wie sie im denaturierten Spiritus vorkommen. Das Chlorhydrat obengenannter Verbindung fluoresziert in alkoholischer Lösung rotorange, die freie Base grüngelb. Nach Zusatz von Pyridinbasen erfolgt ein Umschlag der Fluoreszenz, der auf der Freimachung der Base aus dem Chlorhydrat beruht.

C. Reinheitsprüfung.

Zur Erkennung kleiner Mengen von Verunreinigungen, die sich in einem Präparate befinden, ist die fluoreszenzmikroskopische Spurensuche ein bequemes Hilfsmittel; Beispiele hierfür konnte schon H. Lehmann[122] mit seiner Apparatur vom Jahre 1913 zeigen. Bei Verwendung des Auflichtspiegels war es mir möglich, in einer

[120] Przemysl Chemniczny, **14**, 265 (1930).
[121] Ind. chimica, **8**, 692 (1933).
[122] Ztschr. wissensch. Mikroskopie, **20**, 418 (1913).

Mischung von Zinnober und Zinkoxyd letzteres im Lichte der Eisenbogenlampe noch bei einem Mischungsverhältnisse von 1 : 100.000 zu erkennen. P. W. Danckwortt[123] hat unter der Quecksilberlampe homöopatische Verreibungen von Calomel, Uranylnitrat, Chininsulfat, Salicylsäure und Hydrastin in Milchzucker untersucht und konnte beispielsweise bei Calomel-Verreibungen noch bei D. 5, also bei einer Konzentration von 1 : 100.000 mikroskopisch einzelne Kristalle erkennen. L. Ruzicka und Mitarbeiter[124] haben bei ihren Untersuchungen über Polyterpene und Polyterpenoide mit dem Fluoreszenzmikroskop die Einheitlichkeit und Reinheit einzelner Substanzen beurteilt.

Manchmal genügt schon die makroskopische Beobachtung zur Reinheitsprüfung; so fluoresziert oft Hydrastin des Handels gelblichgrün, während das reine Präparat hellgrün leuchtet. Durch mehrmaliges Umkristallisieren des Handelsproduktes in Benzol kann dieses soweit gereinigt werden, daß es in der Farbe des reinen Hydrastins fluoresziert (Bayle und Fabre[125]).

Auch Ch. Mourru, Ch. Dufraisse und P. Lotte[126] beurteilen die Reinheit des Rubrens nach der violetten Fluoreszenz der weißen Substanz (siehe Seite 341), die noch bei 1 : 1.000.000 erkennbar ist und die bei der Belichtung weiter bestehen bleibt, während die Fluoreszenz des reinen Rubrens in diesem Falle völlig verschwindet.

Eine Verfeinerung der Methode ergibt sich durch kapillaranalytische Untersuchungen und durch Auskristallisieren der Probe am Objektträger; bei fluoreszierenden Substanzen erkennt man im letzteren Falle oft andersfarbig leuchtende Teilchen; aber auch bei nicht fluoreszierenden Stoffen können die Verunreinigungen nachgewiesen werden, sofern sie selbst im ultravioletten Licht zur Fluoreszenz angeregt werden.

D. Erfassungsgrenzen.

Die Empfindlichkeit der Fluoreszenzanalyse ist eine sehr große und reicht in den meisten Fällen an jene heran, die bei der Spektralanalyse erzielt wird.

---

[123] Apoth.-Ztg., **44**, 1272 (1929).
[124] Helv. chim. Acta, **15**, II, 431, 681 (1932).
[125] Journ. Pharm. et Chim. [8], **1**, 248 (1925).
[126] Bull. Soc. chim. France [4], **47**, 216 (1930).

So kann man beispielsweise unter dem Fluoreszenzmikroskop noch 0,5 γ Berberinsulfat, 4 γ schwefelsaures Chinin oder 1 γ Aminoterephthalsäure erkennen, wenn man diese Präparate aus ihren Lösungen am Objektträger auskristallisieren läßt[127].

Bei Lösungen, die ja gewöhnlich makroskopisch beobachtet werden, hängt die Empfindlichkeit natürlich vom Ultraviolettreichtum und der Intensität der Lichtquelle ab. Während man beispielsweise eine Lösung von Uranylacetat mit der Quecksilberdampflampe noch bei einer Verdünnung von $1 : 10^4$ erkennen kann, kommt man bei Verwendung der Eisenbogenlampe bei dunkel adaptiertem Auge mit der unten beschriebenen Anordnung um drei Zehnerpotenzen weiter. Ähnliche Verhältnisse ergeben sich auch bei anderen Stoffen.

Die Einrichtung hierzu war folgende: Die aus der Eisenlampe austretenden und durch ein Schwarzglas UG 2 (2 mm dick) gefilterten Strahlen wurden durch einen Quarzkondensor und ein total reflektierendes Quarzprisma durch die Wand des vollkommen verdunkelten Beobachtungsraumes auf die Oberfläche der Flüssigkeit geleitet, zur Vermeidung von störender Fluoreszenz des Glases war der Boden der Küvette mit Kupferoxydul bedeckt und mit schwarzem Papier maskiert. Die Beobachtung erfolgte unter einem Winkel von 45°. Als Nebenresultat ergibt sich das Verhältnis der Zahl der angeregten Moleküle zur Gesamtzahl der Moleküle der Substanz, das in der letzten Kolonne der folgenden Tabelle für jede der untersuchten Substanzen verzeichnet ist[128].

E. Mikroreaktionen in der tierischen und pflanzlichen Zelle.

Anhangsweise möchte ich noch in aller Kürze über die Möglichkeit berichten, die Fluoreszenzphänomene auch zur Darstellung einzelner Gewebselemente an histologischen Präparaten zu verwenden, obwohl die dabei auftretenden Erscheinungen nicht immer auf chemische Reaktionen zurückzuführen sind; gewiß spielt die chemische Zusammensetzung der einzelnen Zellelemente und der verwendeten Stoffe dabei eine Rolle, aber ebenso sicher ist oft eine physikalische Anlagerung der fluoreszierenden Substanz Ursache der Änderung der Fluoreszenzfarbe. Da viele, namentlich tierische Objekte im

[127] Bisher nicht veröffentlicht.

[128] Maria Pommer, Diss. II. Physikal. Institut Wien.

einige wenige genannt. Zur Darstellung von Zellkernen und Protoplasma eignet sich besonders Berberinsulfat, für Markscheiden der Nerven Thioflavin S, für Fett Chlorophyll oder Chrysarobin, für Stärke Fluorescein oder 2-p-Acetylstyryl-6-Dimethylaminochinolinmethosulfat, für die Hervorhebung von kristallisiertem Eiweiß Aminoterephthalsäure oder Barbitursäure.

Die Methode dürfte auch für technische Untersuchungen wertvoll sein. So konnte ich z. B. an einem Stück Kunstseide, bei der Kette und Schuß aus verschiedenem Material hergestellt war, dieses nach Behandlung mit Thioflavin S unter dem Fluoreszenzmikroskop einwandfrei unterscheiden, da in diesem Falle die Acetatseide intensiv blau, die Viscoseseide gelbgrün aufleuchtet. Ähnliche Farbunterschiede konnten mit Primulin O, Phosphin 3 R, Aurazin G usw. beobachtet werden[133]. E. Grünsteidl[134] verwendet Chinosol zur Unterscheidung von Baumwolle und Leinen; hierzu wird das Zeug in einer 5%igen Chinosollösung getränkt, gewaschen, und dann mit Sodalösung behandelt. Leinen fluoresziert intensiv gelb, Baumwolle erscheint dunkelviolett. F. Noss und H. Sadler[135] verwenden zur Erkennung der Fasermischung in Papieren Rhodamin 6 GD extra und untersuchen die in der Farblösung aufgeschwemmten Fasern fluoreszenzmikroskopisch; es fluoreszieren die einzelnen Zellstoffe, und zwar Sulfit gebleicht chromgelb, ungebleicht rein violett, Natronzellstoff bleichfähig hellrötlichbraun, derselbe hart dunkelrötlichbraun[136].

Es ist selbstverständlich, daß ich mich dem Charakter eines Sammelreferates entsprechend kurz fassen mußte; ich mußte mir versagen, manche Details zu beschreiben, die vielleicht nützliche Anregungen für den Ausbau der Fluoreszenzanalyse zu mikrochemischen Untersuchungen geben könnten, und mußte mich oft mit kurzen Andeutungen und Literaturhinweisen begnügen. Dies alles soll in Kürze in Buchform innerhalb des Rahmens der *Monographien aus dem Gesamtgebiete der Mikrochemie* nachgetragen werden.

---

[133] Bisher nicht veröffentlicht.

[134] Faserforschung, **10**, 215 (1933).

[135] Papierfabrikant, **31**, 413 (1933).

[136] Hier sei übrigens noch bemerkt, daß es F. Noss auch gelungen ist, ungebleichten, hochgebleichten und alkalisch unbleichbaren Zellstoff durch Photometrieren hinter drei Filtern auseinanderzuhalten (Papierfabrikant, **30**, 541 [1932]).

BÜCHERSCHAU.

Carotinoide, Bakterien- und Pilzfarbstoffe. Von H. WILLSTAEDT. 119 Seiten. Verlag Ferd. Enke, Stuttgart. Preis gebunden RM 9·80.

Das vorliegende Werk gibt eine zusammenfassende Darstellung der wichtigsten Ergebnisse chemischer und biochemischer Arbeiten auf dem schwierigen und in den letzten Jahren intensiv bearbeiteten Gebiet der Carotinoide sowie der Pilz- und Bakterienfarbstoffe. Die Herausgabe dieses wohlgelungenen Büchleins ist sehr zu begrüßen, da die Forschungsergebnisse der letzten Jahre bewiesen haben, in welch inniger Beziehung viele, im Organismus oft analytisch gerade noch erfaßbare Naturfarbstoffe zu wichtigen Lebensvorgängen stehen. Es sei nur hingewiesen auf die Fähigkeit der Carotine, im Körper höherer Tiere zu Vitamin A umgebaut zu werden, an die Bedeutung der Carotinoide für die Physiologie des Sehvorganges, an die Eigenschaft der reversiblen Reduktion zur Dihydrostufe und schließlich an das Vermögen des Pyocyanins, als akzessorisches Atmungspigment zu wirken.

Die einzelnen Abschnitte wurden in meist kurzgefaßten, doch erschöpfenden Darstellungen behandelt und geben einen ganz vorzüglichen Überblick über das behandelte Gebiet. Sehr anschaulich ist dabei die Ableitung der Strukturformeln gegeben.

Aus dem reichen Inhalt seien besonders genannt: die Darstellungsverfahren der Farbstoffe, ferner eine mikrokolorimetrische Bestimmungsmethode der Carotinoide, außerdem einige Mikrolaboratoriumsmethoden, da diese das Buch auch für die Arbeit im Laboratorium brauchbar gestalten. Ein kurzes Kapitel behandelt die Biochemie der Carotinoide.

Die Angaben über die Bereitung von Nährböden und Kulturflüssigkeiten für die die Farbstoffe erzeugenden Pilze und Bakterien werden für die Laboratoriumsarbeit sicher angenehm empfunden werden.

Von Bakterienfarbstoffen sind das Pyocyanin, Chlororaphin und Prodigiosin besprochen.

Als Pilzfarbstoffe werden beschrieben das: Citromycetin, Citrinin, die Farbstoffe von Penicillium spinulosum und des Mutterkorns, Aspergillin, Polyporsäure, Atromentin, Muscarufin, Telephorsäure, Xylindein, Boletol.

Erwähnenswert ist das reiche Quellenverzeichnis mit 411 Angaben.

Als störend werden allerdings beim Lesen eine Reihe von Druckfehlern empfunden, die sich leider auch in acht Formelbilder eingeschlichen haben.

L. SCHMID.

Dechema-Monographien. Band VI. In der Reihe der Dechema-Monographien ist jetzt der 6. Band erschienen, der die auf der Hauptversammlung in Würzburg 1933 gehaltenen Vorträge enthält. In diesen Vorträgen spiegelt sich der Stand der Forschung wider, deren Aufgabe auf dem Gebiete des chemischen Apparatewesens als einem der Praxis dienenden Zweige der Wissenschaft es ist, dem Erbauer und Benutzer der Apparate die erforderlichen Unterlagen zu schaffen. Des weiteren wird über Fortschritte auf Spezialgebieten berichtet, die ihrerseits wieder befruchtend weiter wirken werden.

Im einzelnen ist der Inhalt dieses 6. Bandes folgender: Prof. Dr. W. J. Müller schlägt eine Einteilung der chemischen Reaktionen nach den Aggregatzuständen der beteiligten Stoffe vor, die für den Unterricht wichtig, für den Praktiker anregend ist, sofern er es versteht, an den vergleichbaren Punkten anzuknüpfen. Prof. Dr. Kirschbaum berichtet über Versuche zur Feststellung des Wirkungsgrades von Rektifizierböden und Dipl.-Ing. Mach über seine Versuche zur Bestimmung des Druckverlustes in Füllkörpersäulen; beides sind Kapitel, die einer Durchforschung bedurften, wenn man von den rein empirisch gewonnenen und damit nicht ohne weiteres übertragbaren Zahlen loskommen will. Dipl.-Ing. Reisemann behandelt die Fortschritte des von ihm durchgebildeten Aktiv-Kohle-Verfahrens auf dem Gebiete der Lösemittel-Rückgewinnung. Die weiteren Aufsätze beschäftigen sich mit Werkstofffragen (Dr. K. Roesch: Hochlegierter Chromguß; Dr. Th. Frantz: Geschmolzenes Quarzgut) und Prüfungs-, respektive Forschungsmethoden (Dr. Pfaffenberger: Magnetisch-akustische Prüfung von Schweißstellen; Dipl.-Ing. O. Fischer: Strukturforschung mit Röntgenstrahlen mittels des Mikro-Metalix-Apparates). Kutzner.

Forschungsarbeiten über Metallkunde und Röntgenmetallographie. Herausgegeben von Dr. Ing. Maximilian Freiherr v. Schwarz, a. o. Professor und Privatdozent an der Technischen Hochschule München. Niaz Ahmad Khan: **Über die Anwendung des Polarisationsmikroskops bei der Untersuchung von Eisen und Stahl.** Folge 15 aus Forschungsarbeiten über Metallkunde und Röntgenmetallographie. Verlag Fritz und Joseph Voglrieder, München und Leipzig. Preis geh. RM 4·50.

Die Entwicklung der metallographischen Untersuchungsverfahren führte in letzter Zeit zu einer Heranziehung des polarisierten Lichtes. M. v. Schwarz hat im Jahre 1928 schon auf die Verwendung polarisierten Lichtes für die Zwecke der Gefügebeobachtung hingewiesen und die Identifizierung des Kupferoxyduls im Kupfer mit schönem Erfolg entwickelt.

In dieser neuen, vorliegenden, auf Anregung von Professor v. Schwarz ausgeführten Arbeit werden diese Untersuchungen auf das Gebiet des Eisens und Stahles ausgedehnt. Einleitend wird das Untersuchungsverfahren beschrieben, dem das Verhalten der einzelnen Gefügebestandteile in Eisen und Stahl im polarisierten Lichte folgt. Mit Hilfe des polarisierten Lichtes konnten sowohl mechanisch-technologische Fragen als auch rein chemische Probleme gelöst werden. Bei der Untersuchung von Gleitlinien in Metallen, Richtung der Kaltbearbeitung, inneren Spannungen konnte ein deutliches, unterschiedliches Verhalten gegenüber der Beobachtung im gewöhnlichen Lichte festgestellt werden. Ebenso war

eine Identifizierung der nichtmetallischen Einschlüsse hinsichtlich ihrer chemischen Natur möglich.

Die Broschüre zeigt, daß viele Fragen der Metallkunde durch die richtige Anwendung der Polarisationsmikroskopie einer Bearbeitung zugänglich gemacht werden können. Die Anschaffung der Broschüre muß jedem empfohlen werden, der sich über dieses Sondergebiet der metallographischen Untersuchungsverfahren unterrichten will. M. NIESSNER.

Einfache quantitative, klinisch-chemische Harn- und Blutuntersuchungsmethoden. Eine Anleitung zur Ausführung diagnostisch wichtiger quantitativer Methoden ohne besondere Laboratoriumseinrichtung zum Gebrauch für die ärztliche Praxis. Von Prof. Dr. med. et phil. ERWIN BECHER. Mit einem Vorwort von Prof. Dr. F. VOLHARD und sieben Abbildungen im Text. Jena, Gustav Fischer, 1934. Brosch. RM 7·50, geb. RM 9·—.

Als Ergebnis langjähriger Erfahrungen in klinischer Tätigkeit und bei Fortbildungskursen an der VOLHARD'schen Klinik entstand hier vom Standpunkt des praktischen Arztes eine Zusammenstellung jener quantitativen chemischen Untersuchungsmethoden, die in der Hand des behandelnden Arztes diagnostisch verwertbare Ergebnisse bringen. In sorgfältiger Ausführlichkeit sind hier teils altbewährte Methoden, zum Teil aber auch Verfahren der modernen Arbeitstechnik in der Weise geschildert, daß das Buch damit zu einem Vademekum bei der Untersuchung am Krankenbett wird. In besonders dankenswerter Weise sind jedoch nicht bloß die Arbeitsvorschriften rein technischer Art beschrieben, sondern es ist durch die Erörterung der Ätiologie und der Pathologie sowie durch wertvolle differentialdiagnostische Hinweise auch die praktische Verwertbarkeit der chemischen Ergebnisse sehr erleichtert.

Dem Sinn und Zweck des Werkes entsprechend sind bis auf wenige Ausnahmen nur einfache Methoden beschrieben, denn „das Ideal bleibt die enge Zusammenarbeit des behandelnden Arztes mit dem Laboratorium"; die Ausführung diffiziler und in chemischer Hinsicht exakter Untersuchungen soll der erfahrenen Hand des Chemikers vorbehalten sein. In manchen Fällen ist bei quantitativen Bestimmungen auch bei mangelnder Exaktheit, wie sie die Vereinfachung der Methodik mit sich bringt, die diagnostische Verwertbarkeit der analytischen Ergebnisse nicht beeinträchtigt. Solche Untersuchungen sind also bedenkenlos in die Reihe der hier gebrachten Angaben einzufügen.

Der behandelte Stoff ist in fünf große Abschnitte gegliedert, deren erster die wichtigsten Handgriffe, wie Abmessen von Flüssigkeiten, Blutentnahme und Enteiweißung sowie die Handhabung des Kolorimeters von AUTHENRIETH und KÖNIGSBERGER beschreibt. Es hätte unseres Erachtens den Fortschritten moderner Laboratoriumstechnik und dem Ziel der Methodenvereinfachung mehr entsprochen, dem Pulfrich-Photometer von Zeiß das Wort zu reden, das in seiner Bedienung gewiß ebenso einfach ist, durch Wegfall der Standardlösungen oder -keile eine wesentliche Erleichterung mit sich bringt und damit wohl auch die größeren Anschaffungskosten rechtfertigen könnte. C. URBACH und L. HEILMEYER haben in ihren Monographien die Grundlagen für die Anwendung dieses Instrumentes auch die Hand des Praktikers gegeben.

Der zweite Abschnitt handelt über „Methoden zur Diagnose von Nierenerkrankungen und Niereninsuffizienzen". Bei Besprechung der verschiedenen Eigenschaften des Harns ist auch das Verhalten der Harnfarbe in Anlehnung an HEILMEYER's Forschungsergebnisse erörtert. Bei der Blutuntersuchung weist der Verfasser vor allem auf die Zweckmäßigkeit hin, die verschiedenen Komponenten des Reststickstoffes zu berücksichtigen, und bringt eine ausführliche Beschreibung der Harnstoffbestimmung nach der Bromlaugenmethode sowie eine Darstellung der Harnsäurebestimmung. Die Xanthoproteinreaktion im Blutfiltrat hat der Verfasser zu einer quantitativen Methode ausgearbeitet, die es erlaubt, Insuffizienz der Harnkanälchen festzustellen oder eine beginnende Urämie zu erkennen. Die Bestimmung des Cholesterins ist unseres Erachtens eine Methode, die schon dem Laboratoriumsbetrieb vorbehalten bleiben sollte. Als Anhang ist diesem Abschnitt eine „Einteilung der Nierenkrankheiten nach VOLHARD" und ein Kapitel über die „Bedeutung der Nierenfunktionsprüfung für die Diagnose der Urämie" beigefügt. Darin werden in gedrängter Form Ergebnisse VOLHARDscher Forschung auf dem Gebiete der Nierenpathologie systematisch erläutert.

Der dritte Hauptabschnitt des Buches behandelt Blutzucker, Harnzucker und Acidose. An Methodik wird hier die Blutzuckerschätzungsmethode und die kolorimetrische Mikromethode des Verfassers zur Blutzuckerbestimmung gebracht. Diese Verfahren beruhen auf der heute vielleicht noch nicht ganz geklärten JAFFE'schen Reaktion, die allerdings auch von anderen, im Blutfiltrat vorhandenen Körpern, z. B. vom Kreatinin gegeben wird und daher nicht als spezifisch angesehen werden kann. Außerdem werden auch die Methoden von BANG sowie nach HAGEDORN-JENSEN beschrieben. Besonders letztere Vorschrift verlangt jedoch zufolge ihrer Empfindlichkeit wohl die Durchführung im chemischen Laboratorium. Mit Hilfe der modernen einfachen Polarimeter bietet die Zuckerbestimmung im Harn auch dem Praktiker keinerlei Schwierigkeiten und ist daher für seine Zwecke besonders geeignet. Weiters wird hier auch noch die Ammoniakbestimmung durch Formoltitration und die Aciditätsbestimmung im Harn beschrieben, beides Methoden, deren exakte Ausführung vom Arzt verlangt werden kann.

Der vierte Abschnitt befaßt sich mit Methoden zur Prüfung der Funktion von Leber und Gallenwegen. (Diazoreaktion, Bilirubinbestimmung, Aminosäuren im Harn, Lävulose- und Galaktosebelastungsprobe.) Zum Schluß ist noch kurz auf die Serumgelierungsprobe nach KÜRTEN hingewiesen.

Zu der Gesamtbeurteilung des übersichtlich und vornehm ausgestatteten Werkes sei noch gesagt, daß es wohl im klinischen Dienst und ärztlicher Praxis wertvolle Dienste zu leisten vermag, jedoch nicht zur Beratung bei wissenschaftlicher Arbeit herangezogen werden möge, was ja auch gar nicht in der Absicht des Verfassers gelegen war. Möge es vor allem dazu beitragen, die immer neue diagnostische Hilfsmittel bereitstellende Chemie dem Arzt am Krankenbett nahezubringen, möge es ihn immer mehr zu „idealer Zusammenarbeit" mit dem chemischen Laboratorium veranlassen! M. K. ZACHERL.

VARIA.

Hofrat Prof. Dr. Rudolf Wegscheider, em. Vorstand des I. Chemischen Universitäts-Laboratoriums, feierte am 8. Oktober 1934 seinen 75. Geburtstag.

A. o. Universitätsprofessor Dr. Alfons Franz Klemenc wurde zum ordentlichen Professor für analytische und anorganische Chemie und Enzyklopädie der technischen Chemie an der Technischen Hochschule in Wien ernannt.

Prof. Dr. Ing. e. h. Dr. phil. Otto Ruff. Direktor des Anorganisch-Chemischen Instituts der Technischen Hochschule, wurde von der Academie Nacional de Farmacia in Madrid zum korrespondierenden Mitglied ernannt.

Priv.-Doz. Dr. Edmund Grünsteidl wurde die Leitung der am Österreichischen Exportförderungsinstitut gegründeten „Rohstoffforschungsstelle" übertragen. Die Forschungsstelle hat die Aufgabe, eine intensivere Nutzung der österreichischen Rohstoffe in die Wege zu leiten und die Konkurrenzfähigkeit der heimischen Waren im In- und Auslande zu heben.

Dr. Franz Vieböck, Assistent am Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Wien, erhielt die venia legendi für das Fach der pharmazeutischen Chemie an der philosophischen Fakultät dieser Universität.

Studienreform an der Technischen Hochschule in Wien. Das Rektorat der Technischen Hochschule in Wien teilt mit, daß eine Studienreform an der Fakultät für technische Chemie an der Technischen Hochschule durchgeführt worden ist. Die Dauer des Studiums wurde von neun Semester auf acht Semester herabgesetzt. Diese Kürzung der Studiendauer konnte ohne Verminderung des Studienumfangs durch geeignete Zusammendrängung der Laboratoriumsarbeit während der ersten vier Semester erreicht werden. Das Fach analytische Chemie wird von nun an in der ersten Staatsprüfung geprüft, was für den Studierenden den großen Vorteil hat, daß die Prüfung in diesem wichtigen Fach im Anschluß an den Vorlesungs- und Laboratoriumsunterricht stattfindet. Dadurch wurde der Prüfungsumfang der zweiten Staatsprüfung auf vier Fächer ermäßigt. Auch in der Unterabteilung für Feuerungstechnik wurde die Studiendauer von neun auf acht Semester verkürzt.

Microchemical Club. At the second meeting of the Microchemical Club held at Reading, England, on September 29th, 1934 the following papers were read:

Observations on PREGL's *Method of Sulphur Analysis* — H. W. KINNERSLEY & J. R. P. O'BRIEN.

In determination of the sulphur content of cystine, sulphanilic acid and

thiocarbonyl derivatives of 1 : 3 diketones, by PREGL's combustion method. values were obtained considerably in excess of that demanded by theory. The oxygen used in the analysis was ordinary cylinder oxygen. It appeared that the high values were due to contamination of the oxygen. More discrepant values were obtained when the cylinders were practically exhausted. Purification of the oxygen by passage over red hot platinum foil and heads moistened with perhydrol gave more accurate results. Determination of the blank value of the apparatus allows a correction which gives equally accurate results.

A Method of Micro-Hydrogenation — J. R. P. O'BRIEN & R. A. PETERS.

Catalytic micro-hydrogenation of double bonds (fumaric acid) in aqueous solution at atmospheric pressure may conveniently be conducted at 37° C. in the Barcroft differential type of respirometer. Platinum oxide is used as a catalyst with purified hydrogen. Working with quantities of fumaric acid as low as 500 γ complete hydrogenation takes place within 4 — 5 minutes.

The Micro-Gravimetric Determination of Silica, Alumina and Iron, applied to Silicotic Dusts, Dungs or Minerals — JANET W. MATTHEWS.

The analysis is carried out on a 5 mg. sample of the ground mineral, or the mineral residue of dust or biological material. Silica, potash, alumina and iron may be determined in the same sample. — The material is fused with sodium carbonate, and the silica determined in the usual way except that perchloric acid is used for dehydration. Potash is determined in the filtrate as perchlorate, and after removal of potash the iron and alumina are determined by the oxyquinoline method, iron being precipitated first in the presence of malonic acid. EMICH and KING filter sticks are used for all the filtrations together with micro-crucibles and beakers. All the weighings are carried out on a micro-balance.

A simple Micro-Colorimeter — H. V. A. BRISCOE & JANET W. MATTHEWS.

The colorimeter is of the plunger type, arranged horizontally; each tube is made to hold 0.1 — 0.5 cc. of the coloured or turbid liquid, and the length of column observed is 2 — 6 cm. The coloured images are reflected up to the eye by two half mirrors which can be adjusted so that the images are in juxtaposition. The mirrors are surfaced with sputtered platinum. Figures were given to show the limits of accuracy of the instrument.

The Determination of Iron in Sea Water and in Plankton by Means of 2 : 2'-Dipyridyl or 2 : 2' : 2''-Tripyridyl — L. H. N. COOPER.

2 : 2'-Dipyridyl was first used as a colorimetric reagent for iron in biological material by R. HILL and later H. MÜLLER used it for fresh water analysis. For the analysis of minute amounts of iron in sea water where concentration is difficult, dipyridyl has proved invaluable. Free ferrous-ion, "reducible" iron and total iron present in all forms have been separately determined. By comparing with a series of standards in long tubes, 2 γ-litre Fe may just be determined but before the full colour will develop with dipyridyl the sample must be suitably buffered. Fluoride in no way interferes. For work at very high dilutions, 2 : 2 : 2''-tripyridyl, recently prepared by MORGAN and BURSTALL, has certain advantages.

For the determination of iron in marine plankton, this is first digested with H_2SO_4 and "perhydrol", the digest diluted, an aliquot part reduced, treated with dipyridyl and compared with a standard in a DUBOSCQ colorimeter. The solution for analysis should contain between 0,1 and 5 mg Fe per litre.

The Micro-Estimation of Acetoin and Diacetyl — J. G. DAVIS.

A systematic study of the conditions controlling the VOGES-PROSKAUER reaction has been made with a view to the development of this sensitive reaction as the basis of a colorimetric estimation of acetoin and diacetyl. To 1 ml. of creatin (4% suspension) are added 1,5 ml. of carbonate free NaOH (40%) and 0,5 ml. of the solution under test which should contain 0,01 to 0,03 mg. of diacetyl. The mixture is then shaken and allowed to stand at room temperature. The maximum colour develops in about 20 minutes and is matched with a LOVIBOND tintometer, initially standardised with a solution of known strength.

After the meeting a lunch was held, and in the afternoon, demonstrations of methods and apparatus were held in the National Institute for Research in Dairying, by the kind invitation of the Director, Dr. H. D. KAY.

Das Jenaer Glaswerk Schott & Gen. feierte am 1. September sein 50jähriges Bestehen. Von dem jetzt noch in Jena lebenden 83jährigen Glaschemiker Dr. SCHOTT, einstmals mit CARL ZEISS und Prof. Dr. ERNST ABBE gegründet, hat sich das Unternehmen durch die hervorragenden Eigenschaften seiner Glasgeräte einen Weltruf erworben. Das Werk, das etwa 1700 Arbeiter beschäftigt und die Hälfte seiner Produktion nach dem Ausland verschickt, ist heute Alleinbesitz der Carl-Zeiss-Stiftung, deren Erträgnisse allen Glaswerkangehörigen zugute kommen. Die MIKROCHEMIE wünscht dem Jenaer Unternehmen, das in einem halben Jahrhundert soviel Wertvolles für die Allgemeinheit geleistet hat, auch für die Zukunft eine erfolgreiche Weiterentwicklung.

AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN.

An nachstehenden Hochschulen besteht unter der Leitung von Professoren, Dozenten und Assistenten die Möglichkeit eines Unterrichtes, bezw. einer Information für mikrochemische Spezialgebiete.

ÖSTERREICH:

GRAZ:

Institut für anorganische und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule (ehemals Institut Hofrat Prof. Dr. F. EMICH).
Prof. Dr. A. DADIEU *(wird später ankündigen).*

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.
Prof. Dr. H. LIEB im Vereine mit den Assistenten Dr. A. SOLTYS, Dr. A. VERDINO und Dr. E. SCHADENDORFF: *Mikrochemisches Praktikum unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen organischen Mikroanalyse nach Pregl, Tag und Zeit nach Vereinbarung.* (Inskription nur mit schriftlicher Zustimmung des Institutsvorstandes.) Lab.-Taxe 40 Schilling. 2—3mal jährlich.

Institut für pharmazeutische Chemie der Universität.
Prof. Dr. A. ZINKE: *Mikrochemische Kurse* (in den Osterferien und im Monat September auch *Ferialkurse).*

Institut für Biochemie und Mikrobiologie.
Prof. Dr. F. FUHRMANN *(wird später ankündigen).*
Privatdozent Dr. J. DONAU *(wird später ankündigen).*

INNSBRUCK:

Pharmakognostisches Institut der Universität.
Prof. Dr. L. KOFLER, Privatdozent Dr. R. FISCHER, Dr. A. KOFLER: *Mikroskopisch-mikrochemische Methoden.*

WIEN:

Institut für medizinische Chemie der Universität.
Privatdozent Dr. A. FRIEDRICH: *Sämtliche Methoden der quantitativen organischen Mikroanalyse.*

Pharmakognostisches Institut der Universität.
Prof. Dr. A. MAYRHOFER: *Mikrochemie der Gifte.*
Dr. L. FUCHS und Dr. O. DAFERT: *Arzneimitteluntersuchung.*

II. Chemisches Universitätsinstitut.
Privatdozent Dr. F. FEIGL: *Tüpfelanalyse.*

Analytisches Universitätslaboratorium (Prof. A. Franke). Dr. FRIEDRICH HECHT: *Kurse über anorganische quantitative Mikroanalyse (vorwiegend Gewichtsanalyse, auch von Legierungen und Mineralien):*

a) für Studierende als einmal wöchentlich ganztägiges Praktikum (nur gegen Nachweis der entsprechenden Vorbildung und vorhergehende Anmeldung beim Institutsvorstand);

b) Einführungs- und Fortbildungskurse; Umfang und Bedingungen nach persönlicher Übereinkunft. Anmeldungen wie oben.

Institut für anorganische und chemische Technologie der Technischen Hochschule.
Privatdozent Dr. techn. Ing. M. NIESSNER: *Mikrochemische Metalluntersuchungen.*

Technologisches Institut der Hochschule für Welthandel.
Privatdozent D. E. GRÜNSTEIDL: *Mikromethodik der Warenprüfung einschließlich der Fluoreszenzanalyse und Fluoreszenzmikroskope.* Wien, XIX., Greinergasse 41, II/9.

DEUTSCHES REICH:

LEIPZIG:

Chemisches Laboratorium der Universität.
Prof. Dr. C. WEYGAND und Dr. HENNIG: *Organisch-mikrochemisches Praktikum.* Wöchentlich 4 Stunden. Nichtstudenten können gleichfalls solche Kurse mitnehmen, nach Anmeldung eventuell in einem mehrwöchigen ganztägigen Ferienpraktikum.

SCHWEIZ:

BERN:

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.
Prof. Dr. L. ROSENTHALER: *Mikrochemische Übungen zur pharmazeutischen und gerichtlichen Analyse.* Wöchentlich 2 Stunden.

TSCHECHOSLOWAKEI:

BRNO (BRÜNN):

Analytisches Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität.
Prof. Dr. J. V. DUBSKÝ und Privatdozent Dr. A. OKÁČ: *Vorlesungen über die Anwendung organischer Reagenzien in der Makro- und Mikro-Analyse; Tüpfelanalyse; Mikroelektro- und Mikrogas-Analyse. Einzelne Methoden der qualitativen und quantitativen anorganischen und organischen Mikroanalyse.*

PRAG:

Chemisches Laboratorium der Universität.
Privatdozent Dr. K. HELLER: *Anorganisches mikrochemisches Praktikum.*
Privatdozent Dr. H. RAUDNITZ: *Organische Mikroanalyse.*

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.
Prof. Dr. Z. STARY: *Biologische und medizinisch-chemische Mikromethoden.*

NEW YORK:

Universität New York, Washington Square College und Graduate School.
Unterricht in der organischen Mikroanalyse:
Einführung der organischen Mikroanalyse an der Universität New York, Washington Square College, New York City: September 1925.

Offizieller Pflichtgegenstand (Graduate Kurs No. 202) für Vorgeschrittene am Washington Square College und Graduate School der Universität New York, New York City: Seit September 1928.

Anzahl der Studenten: etwa 20 jedes Jahr.

Leiter des organisch-mikrochemischen Unterrichtes: Prof. Dr. J. B. NIEDERL, Dr. H. K. ALBER und Assistenten.

Anorganische Mikroanalyse (Undergraduate): Offizieller Kurs Nr. 44 am Washington Square College der New York University. Eine Vorlesungsstunde und 5 Stunden Laboratoriumsübungen pro Woche durch ein Semester. Teilnehmerzahl durchschnittlich 30 Studenten. Unter der Leitung von Assistant Prof. Dr. A. A. BENEDETTI-PICHLER und Assistenten.

Sommerkurs für organische und anorganische Mikroanalyse. Die Kurse finden unter der Leitung der Professoren Dr. J. B. NIEDERL und Dr. A. A. BENEDETTI-PICHLER unter Assistenz von Dr. H. K. ALBER statt.

Fordham-Universität, New York.

Chemisches Institut; Vorstand: Rev. JOSEPH B. MUENZEN, S. J.

Einführung des Unterrichtes in der quantitativen organischen Mikroanalyse (PREGL's Methoden) an der Universität: September 1931.

Der Kurs steht unter der Leitung von Prof. Rev. FRANCIS W. POWER, S. J., umfaßt zwei Nachmittage pro Woche durch das gesamte Studienjahr und wird als Pflichtgegenstand zur Erreichung des „Master's Degree" in organischer und physiologischer Chemie gefordert.

Polytechnic Institute von Brooklyn (N. Y.).

Chemische Mikroskopie. Eine Vorlesungsstunde und 2 Stunden Laboratoriumsübungen pro Woche durch 2 Semester hindurch. Unter der Leitung von Prof. Dr. W. F. WHITMORE und Assistenten.

Als Beiheft zu Band XVI wird der „Literaturnachweis mikrochemischer Arbeiten. Erscheinungen des Jahres 1933. Zweiter Teil" mitgeliefert.

Dieser Lieferung liegt ein Prospekt der Akademischen Verlagsgesellschaft, Leipzig, über das bereits in zweiter Auflage erschienene Werk: **Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen** von F. FEIGL, bei.